


אור ותמים
LUX ET VERITAS

ANNALES
DE PHYSIQUE

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MAURICE DE BROGLIE, JEAN CABANNES,

ET GUSTAVE RIBAUD

TOME 8

— 1953 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

SPECTRE DE NH_3 SOUS UNE FAIBLE PRESSION

Par M. P. PROISY

Sommaire. — Résultats de la mesure des longueurs d'onde des raies observées dans le spectre de NH_3 obtenu par une décharge électrique sous une pression de 0,1 mm de Hg environ, avec une estimation des intensités relatives de ces raies. Comparaison avec les résultats obtenus par Rimmer [1] avec une pression de 2 à 5 cm de Hg.

L'étude du spectre de NH_3 a été faite par W. B. Rimmer [1] sur les spectres obtenus par décharge électrique dans une atmosphère de gaz ammoniac sous une pression de 2 à 5 cm de Hg. Les résultats de cette étude servent habituellement en spectroscopie à identifier les molécules formées d'azote et d'hydrogène, concurremment avec les résultats des mesures faites sur le spectre de la flamme de NH_3 brûlant dans l'oxygène.

Mais les résultats obtenus par Lunt, Pearse et Smith [2] en étudiant la bande λ 4 502 Å attribuée à la molécule NH (système $c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma$), sur des spectres donnés par une décharge électrique dans NH_3 sous une pression de 0,1 mm de Hg montrent que le spectre subit des changements notables avec les conditions de l'excitation : de nouvelles raies sont observées, d'autres indiquées par Rimmer n'apparaissent pas. Pour les raies communes en outre, bien que dans les deux cas les longueurs d'onde soient données à quelques centièmes d'Å près, les longueurs d'onde diffèrent de quelques dixièmes d'Å et même parfois d'un Å comme on peut le voir sur le tableau I, qui reproduit les résultats donnés dans les deux cas par leurs auteurs au voisinage de la bande λ 4 502 Å.

…tion périodique bimestrielle.

TABLEAU I. — *Comparaison des longueurs d'onde mesurées par Rimmer (R) et par Lunt, Pearse et Smith (L. P. et Sm.) dans le spectre de NH_3, au voisinage de la bande λ 4 502 Å de NH.*

R	L. P. et Sm.	R	L. P. et Sm.	R	L. P. et Sm.	R.	L. P. et Sm.
4 498,60			4 525,03	4 545,07	4 545,18		4 599,44
	4 502,03	4 527,29	27,89		48,92	4 603,62	4 603,05
	02,92	29,42			54,83	08,57	
4 503,28	03,28	32,71	31,69		56,76	14,34	
04,29	04,86	33,32		65,17	65,47	18,51	17,70
05,25	05,51	34,27			65,67	21,40	
06,87	07,76	34,67		73,21		22,71	
	08,90	35,29			75,73	30,03	
10,98	11,66	36,51	36,42	77,68	76,95	33,21	33,51
	13,46	37,81			86,96	35,00	
	16,43	40,37		88,10			
18,88	19,29	41,94	42,16		89,50		
	23,20	44,83		95,50			

La faible pression réalisée par Lunt, Pearse et Smith, quoique encore beaucoup trop élevée, se rapproche cependant des pressions que l'on rencontre en Astrophysique (couches supérieures des atmosphères stellaires, têtes et queues de comètes par exemple) et dans bien d'autres cas. Aussi avons-nous entrepris l'étude de l'émission de NH_3 dans l'ensemble du spectre visible avec une pression de l'ordre de 0,1 mm de Hg.

Dispositif expérimental. — Les spectres étudiés ont été obtenus au Laboratoire de Spectroscopie de Hechingen (Allemagne), sous la direction de M. le Professeur H. Schüler, avec la collaboration de Frl. Dr Reinebeck et du personnel du laboratoire. La décharge avait lieu dans une lampe de Schüler, dont on trouvera une description complète dans [3].

L'atmosphère de gaz ammoniac était obtenue à partir de NH_3 liquéfié dans un bain réfrigérant, ou plus simplement à partir de sa solution aqueuse : les résultats obtenus dans les deux cas ont été les mêmes [1].

Le spectre obtenu dans le tube à décharge, tel qu'il est décrit dans [3], est compliqué par la présence de H_2. Une circulation des gaz dans un circuit comportant des tubes remplis d'oxyde de cuivre, et de potasse était établie à l'aide d'une pompe de Volmer, à diffusion

(1) A partir de NH_4Cl, on obtient le même résultat avec en plus des raies données par le chlore.

de vapeur de mercure, afin de faire disparaître le spectre de H_2. L'hydrogène n'apparaît plus alors que par les raies H_α, H_β et H_γ.

Deux spectrographes ont été utilisés : un spectrographe Hilger à faible dispersion, pour reconnaître l'ensemble du spectre visible et ultraviolet ; et un spectrographe Zeiss à plus forte dispersion pour étudier la partie visible du spectre. Les plaques employées — plaques Peromnia-Perutz — sensibles jusqu'à λ 6450 Å environ, laissent encore apparaître H_α sur les clichés suffisamment exposés.

Avec le spectrographe Zeiss, la dispersion atteignait 30 Å/mm vers λ 4500 Å, 50 Å/mm vers λ 5100 Å, 100 Å/mm vers λ 6100 Å. Un spectre de l'arc au fer, chevauchant légèrement le spectre étudié, pouvait être pris sans toucher au châssis photographique, pour permettre des mesures précises des longueurs d'onde.

Résultats obtenus. — La partie ultraviolette des spectres à faible dispersion est constituée par les bandes bien connues de NH (voir fig. 1, spectre *a*) : branches Q des bandes (0,0) et (1,1) du système $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ à λλ 3360 et 3370 Å, et tête R de la bande (0,0) du système $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ à λ 3240 Å (Impureté : bande (0,0) du système $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ de OH à λ 3064 Å).

Le spectre visible comprend trois parties distinctes, parmi lesquelles on reconnaît la bande de NH étudiée par Lunt, Pearse et Smith, dont la tête formée par la branche R repliée à λ 4502 Å apparaît nettement devant les branches P et Q. La deuxième partie présente un aspect comparable à la précédente avec, en avant, un groupe de raies commençant à λ 5070 Å, le reste présente cependant une structure plus compliquée que les branches P et Q de la bande λ 4502 Å. La dispersion obtenue, même avec le spectrographe Zeiss, ne permet pas de déterminer les nombres d'ondes correspondants avec une précision suffisante pour en faire l'identification. La troisième partie enfin, constituée par un paquet de raies sans structure apparente, peut être identifiée avec la bande α de NH_3.

Nous avons mesuré les longueurs d'onde des raies visibles sur les spectres pris avec le spectrographe Zeiss (fig. 1, spectre *b*). La mesure a été faite au microscope de 4150 Å à 6440 Å, et sur des enregistrements des spectres au microphotomètre enregistreur de Moll de 4480 Å à 6120 Å, par comparaison avec les raies du spectre du fer pris sur le même cliché. La précision obtenue est de 0,3 Å vers 4500 Å, de 0,5 Å vers 5500 Å et de 1 Å seulement à l'extrémité rouge du spectre.

Une estimation visuelle de l'intensité des raies ou groupes de raies a été faite dans une échelle arbitraire de 1 à 6 ; elle permet de comparer les intensités de raies voisines, mais non celles de raies trop

éloignées les unes des autres, puisque la comparaison ne tient pas compte des variations de la sensibilite des plaques avec la longueur d'onde.

Le tableau II fait connaître le résultat de nos mesures, ainsi que les longueurs d'onde qu'avait observées Rimmer, avec une pression plus forte.

Nos mesures nous ayant permis, malgré leur moindre précision, d'identifier sans peine les radiations de la bande λ 4 502 Å, mesurées par Lunt, Pearse et Smith, nous avons adopté les valeurs données par ces auteurs — avec deux décimales — pour les raies correspondantes de nos spectres.

Les vides dans les colonnes font ressortir les variations du spectre de NH_3 qui résultent de la réduction de la pression de quelques centimètres à 0,1 mm de Hg, variations considérables en plusieurs régions du spectre. On remarquera en particulier le comportement différent des raies de la bande α de l'ammoniac (NH_2 ?) qui décèle des conditions d'émission, sinon des origines, différentes. Parmi les raies les plus intenses indiquées par Rimmer ($i = 4$, 5 et 6), certaines se retrouvent aussi intenses, d'autres subsistent avec une intensité moindre (c'est le cas pour λλ 4 680, 4 743,5, 4 746, 5 525,3, 5 547,2, 5 621, 5 624 et probablement pour λλ 5 597 et 5 640,3 Å), d'autres disparaissent complètement (c'est le cas pour λλ 4 540,37, 4 702,18, 4 704,00, 4 975,05, 5 673,16, 5 697,17, 6 325,18 et probablement pour λ 6 300,8 Å). Enfin des raies notées faibles par Rimmer deviennent intenses (c'est le cas pour λλ 4 351, 4 440, 4 493, 4 633,2 4 636,9, 4 641,7, 4 785,5, 4 875,6, 4 954,5, 5 042, 5 076, 5 110,2, 5 157, 5 177, 5 203,5, 5 207,6, 5 239, 5 246,6, 5 255,9, 5 258,8, 5 298,8, 5 317, 5 327,6, 5 333,0, 5 703,0, 5 780,0, 5 855,0, 6 020,0, 6 031,4, 6 188,9, 6 263, 6 299 Å).

Qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements à M. le Professeur H. Schüler et à ses collaborateurs pour l'accueil bienveillant et l'aide constante que j'ai trouvés pendant mon séjour à Hechingen.

Observatoire de Lyon,
Forschungsstelle für Spektroskopie
in der Max Planck Ges.

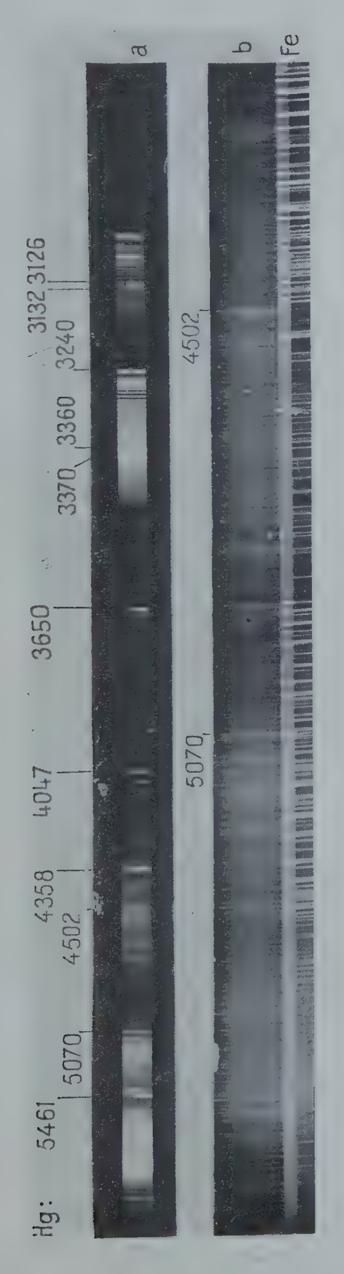


Fig. 1. — Spectre de NH_3.

a) Spectre visible et ultra violet.
b) Spectre visible (plus forte dispersion).

Masson et Cie, Éditeurs

Tableau II. — *Comparaison des spectres de NH_3,*

1) sous une pression de 2 à 5 cm. de mercure, d'après Rimmer ;
2) sous une pression de 0,1 mm. de mercure, d'après nos mesures.

1	intensités		2
			de 4 000 à 4 140 Å : quelques raies trop faibles pour être mesurées.
		t. f.	4 140
		et	52
		d.	58
		3 d.	4 160,8
			3 raies t. f. et d.
		1	4 171,3
		2	4 214,1
		1	19,3
		1,5	24,4
		3	34,2
		1	40,6
		2	41,9
			à 42,7
		2	45,7
4 247,97	1	4	4 247,7
48,75	1		à 48,5
49,56	1	3	49,4
50,31	1	3	50,1
			à 50,3
		3	52,6
			nbr. raies t. f.
		2	66,7
			raies t. f.
		1 d.	4 274,7
			à 75,5
		1	77,0
78,53	1	1,5	78,3
		2	81,6
			à 83,2
84,94	1	1,5	84,9
87.98	1	3	87,8
91,48	1		nbr. raies
93,54	1		t. f. et d.
4 306,44	1	1,5	4 306,0
07,21	2	d.	à 11,0

1	intensités		2
4 313,03	2	1,5 d.	4 312,9
		2	à 14,8
16,89	2	1,5	16,6
21,75	1	2	21,5
		2 L	28,5
		2	33,0
			33,9
		1,5 d.	35,1
		2 d.	35,9
			à 38,2
		1 d	39,0
			à 40,3
		2 d.	43,1
			à 45,4
		1 d.	45,9
			à 47,4
51,31	1	5 d.	50,1
			à 51,2
			raies t. f. d.
		2 d.	4 356,3
			raie t. f d.
		2 d.	4 362,0
			à 64,7
75,41	2		raies L. t. f.
76,41	2		et d.
86,57	1		
91,17	2	3	91,1
			à 91,8
		2	4 396,9
		2	98,2
		2	99,2
			raie t. f.
		2	4 402,5
		2 L	05,0
		3	09,6
			à 10,5
4 413,50	2	3	12,0
			à 14,8
		3	17,5
		1	19,6
23,68	2		nbr. raies t. f.
26,86	2		de 4 422,5
			à 27,4
27,69	2	3	4 427,4
28,42	2	3	28,2

1	intensités		2
4 431,04	2	3	4 431,0
34,50	3	3	34,1
		2	35,9
			36,6
40,63	2	4	38,6
41,81	2	2	à 44,9
47,11	2	1	46,8
48,60	2		à 48,5
50,13	2	3	49,8
51,56	2	3	51,3
52,50	2	1	52,1
			raie t. f. et d. vers 4 454
56,34	4	3,5	4 456,1
		3,5	57,0
		2,5	61,2
		1	62,9
		1,5	64,1
67,06	3	4	67,0
		3	69,7
72,29	2	3	72,4
		3	74,7
		3	76,5
		3 d.	78,4
			raies t. f. d. jusque 4 484
		2 d.	4 484,0
		3	90,9
93,24	2	4	93,0
98,60	2		
		6	4 502,03
		5,5	02,92
4 503,28	2		03,28
04,29	2	5	04,86
05,25	2		05,51
06,87	2	2	07,76
		4	08,90
10,98	4	5	11,66
		2	13,46
		1	15,5
		2	16,43
18,88	2	4	19,29
		1 L	21,7
		2	23,20
		3	25,03

Abréviations employées : nbr. raies = nombreuses raies
t. f = très faible(s)
d. = diffuse(s)
L = large,

Tableau II *(suite)*

1	intensités		2
		1	4 526,0
4 527,29	2	4,5	27,89
29,42	3		
32,71	2	5	31,69
33,32	2		
34,27	2		
34,67	2	4 L	34,9
35,29	2		
36,51	2	5	36,42
37,81	2	1,5	37,5
40,37	4	1	40,5
41,94	5	6	42,16
44,83	2		
45,07	2	4	45,18
		3 d.	46,9
		de 46,0 à 48,0	
		5	4 548,92
		3 L	51,8
		2	54,83
		5	56,76
		1 L	60,0
		3 d.	63,0
65,17	2	5	65,47
			65,67
		1	69,3
		1 L	71,9
73,21	2		72,9
		5	75,73
77,68	3	à	76,95
		4	78,1
		1 d.	83,1
			84,2
		5	4 586,96
4 588,10	3		
		4 L	89,50
		2	92,6
		3	93,9
95,50	2	2	95,0
		4,5	99,44
4 603,62	2	3,5	4 603,05
		L	à 04,5
		1	06,0
08,57	3	4	07,9
		1	10,2
		2	12,1
		2	13,2
14,34	2	3	14,3
18,51	2	3,5	17,70
21,40	2	5	20,3
22,71	3		à 24,1
		2,5	27,5
30,03	2	2	29,0
		1	31,1

1	intensités		2
4 633,21	2	4	4 633,51
35,00	2		
36,88	2	4	36,9
37,38	3		
39,03	3	5	38,9
41,36	2	4	41,7
		2	44,0
		4	45,4
		2 L	48,4
		3	à 50,5
		2	53,2
55,23	2		
		2 d.	57,0
		3,5	59,0
59,83	3	3,5	60,3
		3	62,3
		3	63,7
			67,7
		2	69,3
			71,4
		2 d.	73,0
			76,1
80,04	5	3	79,9
		3	84,8
		3L	88,9
		6 raies faibles	
		de 92,8	
4 702,18	4	à 03,7	
04,00	4	2	4 703,7
		6	06,6
10,32	3	2	10,2
		2 d.	12,6
19,10	3	3	18,8
20,79	3		
4 721,95	6	6	4 722,3
à 23,03			
		4 L	29,7
			à 31,5
36,48	2		36,3
37,98	2	2	37,6
38,37	2		39,2
39,71	2		
43,56	4	3 L	43,0
45,68	3		à 45,8
46,26	4		
48,07	3	2	47,8
50,66	3	1	50,5
51,98	2	2 L	à 52,0
54,47	2		
		1,5	55,4
		1,5	58,1
60,73	2	2	60,3
		2	63,1

1	intensités		2
4 765,96	2		
68,22	2	0,5	4 769,0
73,02	3	4	72,9
		3	75,5
78,23	3		
79,14	3	3	79,0
81,75	3		à
83,62	3	5	82,9
85,49	2	4	86,2
88,46	2	3	à 89,0
98,78	2		nombr.
99,32	2		raies
4 803,41	2		t. f.
07,01	2		et
08,14	2		d.
09,07	2		
28,22	3		
29,77	2		
30,97	2		
38,20	3	4 L	4 838,7
50,68	2		
59,52	3		
64,10	3		
65,81	2		
66,36	2	3L	66,5
66,85	2		
69,90	3		
72,48	3		
75,65	2	4L	75,3
78,24	3	2	78,0
81,55	2	2,5	81,5
		1	à 83,5
90,01	2		
		2	95,1
		1	97,1
		2 L	4 900,6
4 913,88	2		
17,64	2		
21,88	2	2	4 922,1
23,58	3		à
24,42	2		
25,57	3	4	25,6
		2	30,0
		2,5	
		L	37,3
45,27	2	3	45,5
54,54	2	4	53,7
			à 54,6
59,47	2	2	59,3
61,44	2		
62,30	3	3,5	62,0
			à 62,9
		2	67,0

Tableau II (*suite*)

1	intensités		2
4 971,36	2		nbr. raies
75,05	4		faibles
			et d. dont
			4 980 (1,5 L)
			jusqu'à
91,32	3		90,8 (1,5)
95,97	2	2,5 L	4 995,7
98,56	2	2	4 998,4
5 003,50	2	2 d	5 003,7
		2,5	06,6
		3	14,6
			2,5 L
			5 020 à 22
		2 d.	35,8
		1	39,2
42,29	2	3	42,0
		1	44,2
51,55	2		51,0
		2 d.	53,4
60,77	2	3	60,4
			70,4
		6 L	71,5
			72,7
76,28	2	5 L	75,7
			à 77,1
82,39	3	6	81,4
		2	86,2
		1,5	92,6
		3	94,4
		2	96,9
		3	5 102,3
		3	03,1
		2,5	07,2
5 110,80	3	6	10,2
		4	12,8
		2	18,4
			21,6
21,95	2	4	22,1
22,59	2	d.	22,5
24,41	3		23,8
		3 d.	27,8
			à 28,5
		4	5 138,2
		4	40,9
		3 d.	45,4
		1	49,9
5 157,03	2	5 L	5 156,6
		3	62,2
64,07	2		
64,67	2		65,2
66,23	6	6	66,1
67,72	3		67,6
		2	71,6
76,96	1	5 d.	77,1
79,23	2		

1	intensités		2
		5	5 181,5
5 185,20	2		85,2
85,29	2	5	à 85,7
85,66	2		
94,16	3	4	93,8
96,05	3	4	97,2
5 203,52	2	5	5 203,1
07,67	2	4	07,6
		2 d.	10,1
			à 11,1
14,18	2	2	13,8
		1	16,2
		3	24,4
		3	27,6
		3 L	29,4
			à 31,2
		1	36,0
39,75	2	5	38,8
43,65	3	4	43,1
46,66	2	4	46,4
55,96	2	5	55,5
58,85	2	5	58,3
		5 d	62,9
		4	65,8
			71,6
		2	74,5
			76,0
		3	92,2
95,99	2	2	95,7
98,73	2	4	98,8
5 302,90	2	2	5 301,7
		2	05,3
09,08	2	3 d.	08,9
11,13	2		
16,79	2		16,6
		5 L	à 17,8
21,03	2	raie t. f.	
		2 d	24,1
27,64	3	5	27,2
33,03	2	4 L	33,0
34,07	2		
5 336,87	2	3	5 336,6
39,89	2	2	39,7
			45,3
		3 d.	46,5
		4	56,0
		2	60,1
64,92	3	2	63,9
67,44	2		
72,71	2	3	72,6
81,66	3		
83,59	2		
84,64	5	6	84,3
85,27	2		(de 77,5
87,21	3		à 91,0)

1	intensités		2
		1,5	5 398,8
		2	5 400,7
		2	05,2
		0,5	08,4
5 412,53	2		
14,64	2	5 L	14,4
15,14	2		
17,08	2		
18,51	2	5 L	18,0
25,07	3		25,2
26,09	3	6	à
29,19	5		29,0
35,71	2	3	34,7
36,11	2		
36,63	3		
39,01	2	3	38,4
42,60	3	3	42,0
			43,7
45,34	2		
50,67	2	2	50,8
53,17	2	3	53,5
57,49	3	1	57,6
61,13	2		
62,73	2		
		2	64,7
68,87	3		
72,42	3		
74,59	2	2 L	74,5
77,61	2		
82,98	2	1	83,0
		2	86,4
91,96	2	2	91,7
94,96	2		à
		1	5 501,2
		2	06,8
5 508,48	2	1	09,5
12,48	2		
5 513,74	2	3	5 513,6
17,15	3	3	16,8
21,58	2		
25,04	6	4	25,3
27,46	4	4	27,1
32,89	3	1	32,9
		1	36,7
41,94	2	1	40,8
47,42	4	1	47,2
		1	49,4
		2	54,5
		3	57,0
60,56	5	6	60,1
63,62	5	6	62,6
71,97	2	3 L	71,6
72,56	2		
74,78	3		

Tableau II *(suite et fin)*

1	intensités		2
5 578,52	2		
81,17	2	3	5 580,6
81,57	2		
83,44	3		
85,43	3		
		1	87,9
93,74	2		
97,39	4	3	96,9
99,49	3	3	99,4
5 601,08	2		
		1	5 611,5
		1	15,1
21,03	5	2	20,7
24,40	5	2	23,9
		1,5	27,9
		1,5	30,0
38,07	3	3	37,5
41,17	5	3	40,3
72,32	3	2	71,5
73,16	4		
		4	77,4
		3	81,4
		2	92,8
95,92	3	3	95,9
97,17	4		
5 703,00	2	4	5 703,0
03,78	2		
05,36	6		
07,00	6	6	06,9
08,46	6	(05,4 à 08,4)	
		1	13,5
		3 L	18,8
			à 22,2
27,36	2		
		4	5 731,5
		5	40,8
		6	52,3
		3	55,6
		2	62,0
		3	66,2
		3	69,0
		1	74,3
5 780,05	2	4	80,0
		3	92,4
		3	94,9
		4	5 807,7
		5	12,0
		4	15,3
		2	23,0
		2	34,5
		2	46,7
5 855,04	2	4	54,9
		4	59,4

1	intensités		2
		4 L	5 868,6
			à 71,3
		3	80,1
		4	84,8
		5	87,5
		2	92,6
		1	5 904,2
		5	15,1
		3,5	26,0
		3	30,7
		3 L	38,5
		4	50,9
		4	54,2
		4,5 L	61,0
		de 57,6 à 65,8	
5 972,16	4	4	5 972,0
76,51	3	6 L	76,4
77,29	5	(de 72,0	
		à 78,0)	
		5	94,8
			à 95,8
6 004,46	3		6 004,5
09,45	3	5	09,5
10,93	3	L	à 10,0
13,60	3		
20,01	3	6	18,6
			à 20,0
24,99	3	3,5	25,1
25,93	2		
31,34	2	5	31,7
		de 29,7 à 32,6	
46,60	2	5	6 046,8
48,06	2	de 44,9 à 47,8	
53,88	2	4	6 051,8
54,39	2		à 54,3
		1	65,2
70,85	2		
73,64	2	2	72,5
74,01	2		75,5
		2 d.	81,0
96,83	2	5	96,6
98,31	3		à 98,1
		4	6 102,4
		4	08,0
		de 07,7 à 09,0	
6 120,47	3	4	6 120,8
21,23	2		
22,79	2		
		3	28,6
		3	33,2
		3	38,1
		3	43,7

1	intensités		2
		2	6 158,0
6 164,55	3		62,5
		2	à 65,7
		2	70,5
		1	78,8
88,97	2	6	à 88,4
89,27	3		
		3	6 211,1
		3	13,8
		4	6 230,7
		3	35,2
		1,5	d. 48,4
		1,5	59,5
6 263,34	2	4	à 62,2
		2	66,6
		1	72,8
		2	à 75,3
		2	84,0
95,36	3		à 96,0
97,54	2	4	97,7
98,63	2	6	99,5
99,01	2	(de 96,2	
6 300,12	3	à 6 300,1)	
00,81	5		
01,95	3		
		3	6 309,2
		2 d.	21,2
25,18	5		
		2	27,2
31,60	2		
32,82	6	4	32,9
		3	44,6
55,18	2	1	55,0
60,28	2	1	59,5
		4	68,0
			à 70,4
		1,5	78,0
		1	94,6
		2 L	6 409,2
		de 05,0 à 11,6	
6 431,28	3	1	6 433,0
34,01	2	L	(de 31,5
36,95	2		à 36,8)

BIBLIOGRAPHIE

1] W. B. RIMMER. — *Proceedings of the Roy. Soc. of London*, 1923, A **103**, 696.
2] R. W. LUNT, R. W. B. PEARSE et E. C. W. SMITH. — *Proceedings of the Roy. Soc. of London*, 1935, A **151**, 602.
3] H. SCHÜLER. — *Spectrochimica Acta*, 1950, **4**, 85.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE (EFFET RAYLEIGH) DANS LES SOLUTIONS ÉTENDUES D'ÉLECTROLYTES FORTS [1]

Par Robert LOCHET

Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

INTRODUCTION

Malgré la dissociation électrolytique, le calcul de la diffusion moléculaire de la lumière par une solution aqueuse d'électrolyte fort se ramène à celui des mélanges binaires liquides : les fluctuations de concentration d'ions de même signe qui feraient apparaître des charges d'espace dans les volumes élémentaires de la théorie thermodynamique sont négligeables aux concentrations étudiées de notre point de vue optique [2]. Ainsi, la formule d'Einstein [3], complétée par Raman et Ramanathan [4] et relative à l'intensité diffusée par les mélanges binaires, vaut encore dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes forts ; elle fait intervenir la variation, avec la concentration, de la tension de vapeur saturante du solvant $\frac{\partial p}{\partial c}$. C'est

(1) Thèse de Doctorat ès Science soutenue à Bordeaux le 27 avril 1951.
(2) J. J. Hermans. *Rec. des Travaux Chim. des Pays-Bas*, 1949, **68**, 589.
(3) A. Einstein. *Ann. der Physik*, 1910, **33**, 1273.
(4) Raman et Ramanathan. *Phil. Mag.*, 1923, **45**, 213.

pourquoi Sweitzer [1], qui en 1927 mesura l'intensité diffusée par quelques solutions d'électrolytes forts, fut amené à effectuer sur de nombreuses solutions, des mesures délicates d'abaissement de tension de la vapeur d'eau à la température ordinaire.

Depuis cette unique étude experimentale, les mesures précises des coefficients moyens d'activités des ions se sont multipliées : on pourrait, pour chaque solution, en déduire le terme $\frac{\partial p}{\partial c}$ de la formule d'Einstein. Il nous a paru plus facile, en nous limitant à l'étude des solutions étendues, d'introduire le coefficient moyen d'activité, dans l'expression de l'intensité de diffusion due aux fluctuations de concentration du soluté.

Du point de vue expérimental, nous avons construit deux appareils permettant de comparer avec une grande précision les intensités diffusées par différents liquides ou solutions.

Ces mesures, effectuées sur 24 solutions d'ions isotropes pour différentes concentrations, montrent que dans tous les cas, la diffusion expérimentale est plus faible que la diffusion théorique, que cette dernière soit inférieure ou supérieure à la diffusion « idéale ». Nous en avons cherché une explication dans l'extension aux solutions d'électrolytes de la notion de « bon » et de « mauvais » solvant.

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE DE LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS ÉTENDUES D'ÉLECTROLYTES FORTS

THÉORIE THERMODYNAMIQUE DANS LE CAS D'UN FLUIDE DENSE. — Supposons le fluide partagé en volumes élémentaires ΔV dont les dimensions sont faibles devant la longueur d'onde des radiations lumineuses mais renfermant un nombre assez élevé de molécules pour que les résultats de la mécanique statistique restent applicables. Sous l'action du champ extérieur $\vec{F}$, le volume ΔV se polarise et prend le moment induit :

$$\vec{M} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{F} . \Delta V$$

(ε : constante diélectrique mesurée sur un grand volume).

Dans le volume élémentaire ΔV où les fluctuations sont sensibles,

[1] SWEITZER. *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 1150-1191.

une variation $\delta\varepsilon$ de la constante diélectrique entraîne pour le moment induit $\overrightarrow{M}$ une variation $\delta\overrightarrow{M}$ avec :

$$\delta\overrightarrow{M} = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi}\overrightarrow{F}\Delta V.$$

Si le champ $\overrightarrow{F}$ est périodique, les doublets induits périodiques $\overrightarrow{M}$ et $\delta\overrightarrow{M}$ vont rayonner dans tout l'espace. De la vibration lumineuse envoyée en un point quelconque par le moment induit dans le volume ΔV nous ne conserverons que la partie due à la fluctuation, soit $\overrightarrow{\delta m} = \delta\overrightarrow{M}\cos\omega t$, celle due à $\overrightarrow{M}$ étant détruite par interférences avec les vibrations envoyées par les volumes voisins. D'après la formule de Hertz, la vibration diffusée à la distance r dans une direction normale à la vibration incidente, s'écrira :

$$\overrightarrow{e} = -\frac{1}{rc^2}\frac{d^2}{dt^2}(\overrightarrow{\delta m}) = \frac{\pi}{r\lambda^2}\delta\varepsilon\overrightarrow{F}.\Delta V.$$

La constante de Lord Rayleigh, ou intensité diffusée par 1 cm³ lorsqu'il reçoit l'éclairement unité, vaut donc en lumière incidente naturelle :

$$R = \frac{I}{\Delta V F^2} = \frac{E^2.r^2}{\Delta V.F^2} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}(\overline{\delta\varepsilon})^2\Delta V.$$

Cas d'une solution étendue. — Si les molécules du solvant et du soluté sont optiquement isotropes, les écarts à la distribution homogène proviennent des fluctuations de densité et des fluctuations de concentration. Si la solution est diluée, ces fluctuations se réduisent pratiquement aux fluctuations de densité du solvant et aux fluctuations de concentration du soluté ; elles sont indépendantes les unes des autres et l'on peut étudier les fluctuations relatives à un paramètre déterminé : densité du solvant ou concentration du soluté, en considérant l'autre comme constant : la diffusion due aux fluctuations de concentration du soluté s'ajoute simplement à celle due aux fluctuations de densité du solvant pur.

Le calcul de la constante de Lord Rayleigh R_D pour le solvant pur conduit à la formule d'Einstein-Smoluchowski :

$$R_D = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}(\mu^2 - 1)^2 kT\beta$$

(μ, indice pour la radiation λ ; k, constante de Boltzmann ; β, coefficient de compressibilité isotherme).

Pour le calcul de la diffusion due aux fluctuations de concentration, nous supposerons, la solution étant étendue, que la différence

— ε_0 des constantes diélectriques de la solution et du solvant est roportionnelle à la concentration c ; il en résulte que :

$$\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_0} = \frac{\delta c}{c}$$

la constante de Lord Rayleigh R_c relative aux fluctuations de oncentration devient :

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 \left(\frac{\overline{\delta c}}{c}\right)^2 \Delta V$$

on est ramené au calcul du carré moyen des fluctuations de concenration dans l'élément ΔV.

Si dans le volume ΔV on porte la concentration de sa valeur oyenne c à une certaine valeur $c + \delta c$, on accroît de δA l'énergie bre d'Helmholtz relative au volume ΔV et la probabilité d'une telle riation spontanée est proportionnelle à exp $(-\delta A/kT)$. Comme la robabilité d'un écart de concentration δc diminue rapidement uand δc augmente, on peut ne considérer que de faibles écarts à la aleur moyenne et limiter le développement de δA au terme du econd ordre en δc :

$$\delta A \simeq \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial c^2} (\delta c)^2$$

terme $\frac{\partial A}{\partial c}$ étant nul puisque la solution est en équilibre à tempéraure constante. La distribution des écarts de concentration suit alors loi de Gauss en $\exp\left[-\frac{1}{2kT} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial c^2} \cdot (\delta c)^2\right]$ et le carré moyen de écart est égal à :

$$(\overline{\delta c})^2 = kT \Big/ \frac{\partial^2 A}{\partial c^2}.$$

Dans les solutions aqueuses étendues où les variations de volume vec c restent faibles, on peut confondre les variations des énergies bres $A = U - TS$ et $F = U + pv - TS$. L'activité du solvant a_2 est ée au potentiel chimique $\overline{F}$ par la relation :

$$\overline{F} = \frac{\partial F}{\partial c} \cdot \frac{M}{\Delta V} = RT \ln a_2 + C^{te}$$

'où :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial c^2} = \frac{\partial \overline{F}}{\partial c} = \frac{RT}{M} \Delta V \frac{d(\ln a_2)}{dc}.$$

Il est plus intuitif d'introduire le coefficient osmotique pratique Φ ont l'interprétation physique est plus immédiate ; on a :

$$d(\ln a_2) = \frac{d(\Phi c)}{c}$$

d'où enfin pour l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration :

$$R = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N}\left(\frac{\mu - \mu_0}{c}\right)^2 \mu_0^2 Mc \Big/ \frac{d\Phi}{dc} = HMc \Big/ \frac{d\Phi}{dc}$$

(N, nombre d'Avogadro) ; on a confondu ε et ε_0 avec les carrés des indices voisins μ^2 et μ_0^2 et on remarque alors que l'expression de H reste sensiblement constante dans un grand intervalle de concentration (1).

Pour une solution idéale ($\Phi = 1$) on trouverait :

$$R_c = HcM.$$

Cas des électrolytes. — Dans les solutions d'électrolytes, la neutralité électrique impose la condition que le nombre de moles d'une espèce ionique individuelle ne puisse varier indépendamment des autres ions. Les concentrations des ions ne sont donc pas des variables indépendantes et la thermodynamique ne permet pas le calcul de leurs potentiels chimiques, de leurs énergies libres, de leurs activités. Il est cependant commode d'exprimer un certain nombre de propriétés thermodynamiques en fonction d' « hypothétiques » activités ioniques, quoique seulement certains de leurs produits ou rapports possèdent une signification physique.

Si a_2 est l'activité du soluté, on pose :

$$a_2 = a_+^{\nu_+} . a_-^{\nu_-} = a_\pm^\nu$$

a_+ et a_- : activités conventionnelles des ions individuels en nombre $\nu = \nu_+ + \nu_-$; $a_\pm$: activité moyenne des ions. De même, m étant le nombre de moles du soluté dans 1 000 g. d'eau, on définit une molalité moyenne des ions m par la relation $m_\pm = m(\nu_+^{\nu_+} . \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ et un coefficient moyen d'activité des ions $\gamma_\pm$ à partir de la relation :

$$a_\pm = m_\pm \gamma_\pm.$$

Rapporté à 1 000 g. de solvant, le potentiel chimique d'un électrolyte est donné par :

$$\overline{F} = \nu RT \ln (m_\pm \gamma_\pm) + \overline{F^0}$$

$\overline{F^0}$ étant le potentiel chimique dans un état de référence arbitraire. Mais ici encore, le potentiel chimique $\overline{F}$ peut être confondu avec $\frac{\partial A}{\partial m}$,

(1) P. Debye. *J. appl. Phys.*, 1944, **15**, 338 ; *J. phys. and colloid. chem.*, 1945, **51**, 18.

étant l'énergie libre d'Helmholtz rapportée à 1 000 cm³ de solu-
n ; d'où, en revenant au volume ΔV :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial c^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \cdot \left(\frac{dm}{dc}\right)^2 \cdot \frac{\Delta V}{1\,000} = \frac{\partial \overline{F}}{\partial m} \cdot \frac{1\,000}{M^2} \Delta V$$

: masse moléculaire du soluté) :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial c^2} = \frac{1\,000}{M^2} \nu RT \cdot \frac{d(\ln(m_{\pm}\gamma_{\pm}))}{dm} \cdot \Delta V$$

en tire :

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_4}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{c}\right)\frac{M^2}{1\,000\nu N} \frac{m}{1 + \frac{d(\ln \gamma_{\pm})}{d(\ln m)}}$$

$$R_c = \frac{HM^2}{1\,000\nu} \frac{m}{1 + \frac{d(\ln \gamma_{\pm})}{d(\ln m)}} .$$

On trouverait aussi en introduisant le coefficient osmotique prati-
e Φ et la concentration c :

$$R_c = HMC/\nu \frac{d(\Phi c)}{dc} .$$

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La vérification expérimentale de la formule de Debye relative aux
utions étendues entraîne du point de vue optique :
1° des mesures de la constante de Lord Rayleigh pour des solu-
ns de concentrations différentes ;
2° des mesures d'indices des solutions et du solvant (pour en
duire $\frac{\mu - \mu_0}{c}$).

I. **Mesure de la constante de Lord Rayleigh.** — Des mesures abso-
es de la constante de Lord Rayleigh sont nécessaires si l'on veut en
duire l'accroissement lorsqu'on passe du solvant pur à la solution.
ais on peut se limiter à des mesures relatives en comparant l'inten-
é diffusée par nos solutions à celle diffusée par des liquides *éta-
ns*.
La mesure absolue de la constante de Lord Rayleigh est un pro-
ème délicat qui n'a été que rarement abordé. On connaît les résul-
s d'une mesure de Raman et Rao sur l'eau, d'une mesure de

Martin et Lehrman sur l'éther, d'une mesure indirecte de J. Cabannes et P. Daure sur le benzène confirmée par une mesure directe de Peyrot, enfin une mesure indirecte sur l'éther par Sunanda Baï.

Les nombres obtenus par ces différents auteurs et les mesures relatives constituent un ensemble cohérent d'où l'on peut déduire une valeur approchée à moins de 5 o/o près de la constante de Lord Rayleigh du benzène en lumière verte du mercure (546 mμ) :

$$B_N = 1{,}05 . 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

A partir de la valeur 0,42 du facteur de dépolarisation du benzène liquide, on peut calculer la valeur de la constante de Lord Rayleigh en lumière incidente polarisée :

$$B_P = \frac{2B_N}{1 + 0{,}42} = 1{,}48 . 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

Nos mesures relatives des intensités diffusées par le benzène et par l'éther sont en bon accord avec celles publiées par de nombreux auteurs. Nous en avons déduit les valeurs absolues des constantes de Lord Rayleigh de l'éther en lumière naturelle E_N et en lumière polarisée :

$$E_N = 0{,}371 . 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$
$$E_P = 0{,}693 . 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

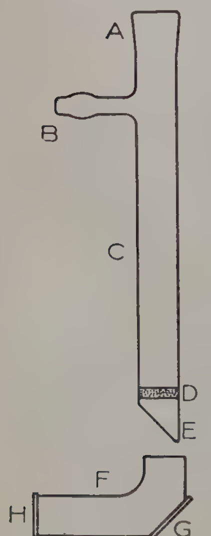


Fig. 1.

qui confirment bien la valeur 0,07 pour le facteur de dépolarisation de l'éther liquide.

L'emploi comme radiation excitatrice de la raie verte 546 mμ de l'arc au mercure élimine pratiquement tout risque de fluorescence dans nos solutions incolores.

Les étalons, éther et benzène, ont été obtenus optiquement « vides » après distillation dans le vide sans ébullition. Pour l'eau et les solutions aqueuses, c'est la filtration lente à travers une couche épaisse (1 cm.) de charbon activé qui s'est montrée la plus efficace des purifications du point de vue optique. Un rinçage prolongé du charbon par des solutions étendues d'acide nitrique ou sulfurique doit souvent précéder la filtration de la solution qui devra à son tour traverser de nombreuses fois et toujours lentement le charbon activé.

Liquides étalons et solutions sont examinés dans des tubes identiques fabriqués au laboratoire (fig. 1). La face d'observation H et le fond

noir » G sont constitués par des lames de verres collées sur les rds rodés du tube; nous utilisons la picéine pour les solutions ueuses, la gomme arabique sucrée pour les liquides organiques et particulier pour les étalons. Le goulot court et largement ouvert rmet un rinçage rapide et efficace. Une condition du succès d'une tration est la réduction des surfaces lavées par la solution filtrée rès la sortie du filtre; le goulot de nos tubes est presque au contact nmédiat du disque de verre frité qui termine le filtre.

Les comparaisons des intensités diffusées par les solutions et par s liquides étalons ont été faites soit visuellement, soit au moyen un multiplicateur d'électrons.

Montage visuel. — Etant donné le faible éclat du faisceau diffusé, est un montage sans écran diffusant qui s'impose dans l'observation suelle.

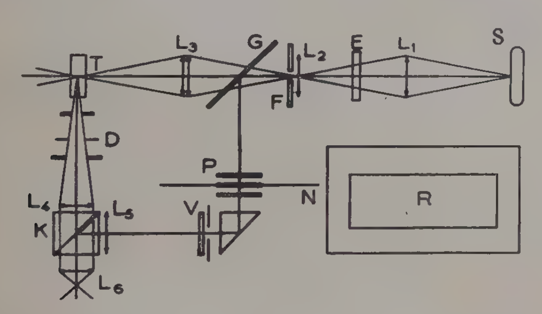


Fig. 2.

La source S (fig. 2) est constituée par le filet lumineux horizontal 'une lampe à vapeur de mercure à grand éclat (SP 500, à circulation 'eau). Elle est projetée en vraie grandeur sur une fente F au travers 'un filtre Wratten qui, pratiquement, isole la raie verte (546 mμ). a fente F est projetée toujours en vraie grandeur, dans le tube T ui renferme le liquide diffusant. Une fraction du flux incident, qui est réfléchi sur la glace sans tain G va servir de faisceau de tarage : n s'affranchit ainsi des variations d'éclat de la lampe dues à l'irré-ularité de la tension d'alimentation. Après traversée d'un ensemble e trois polaroïds N et réflexion sur le prisme P, le faisceau de tarage ient former une image de F sur le verre dépoli V. Pour comparer a brillance du faisceau diffusé et la brillance variable du dépoli, on tilise un cube de Lummer K. Après traversée des lentilles collima-ices L_4 et L_5 les faisceaux issus de T et de V sont formés de rayons arallèles; à la sortie du cube, ils viennent converger sur l'œilleton O lacé au foyer de l'oculaire L_6.

Comme les deux polaroïds extrêmes sont parallèles, une rotation α du polaroïd mobile à partir de la position d'extinction réduit le flux de tarage dans le rapport $\sin^4 \alpha$; α varie de 9° (environ) pour l'eau pure à 13° pour l'éther et 16° pour le benzène. Pour ces angles, relativement faibles, la variation d'éclat de la plage de tarage avec l'angle α est très rapide, ce qui est une bonne condition pour juger de l'égalisation au cube de Lummer. Supposons l'égalité obtenue pour α avec la solution, et pour α_E avec l'éther ; alors le rapport des constantes de Lord Rayleigh R pour la solution et R_E pour l'éther est pris égal à :

$$\frac{R}{R_E} = \frac{\sin^4 \alpha}{\sin^4 \alpha_E}.$$

L'éclat des plages reste toujours faible mais avec quelque entraînement et après un repos de quelques minutes dans l'obscurité complète, la précision sur les mesures atteint 1/20 de degré. Il en résulte, pour le rapport des constantes de Lord Rayleigh, une erreur relative de 1/60 pour un angle α voisin de 12°.

Pour les mesures en lumière incidente polarisée (1), il suffit de placer un polaroïd convenablement orienté sur le faisceau incident. L'absorption propre du polaroïd réduit environ de moitié la vibration émergente et dans le cas des solutions étendues, les mesures deviennent plus incertaines. On pourrait augmenter la transparence du filtre sur l'incident aux dépens de la pureté spectrale : cela n'aurait qu'une influence négligeable sur le *rapport* des constantes de Lord Rayleigh, mais les plages du cube de Lummer n'ont plus alors la même couleur, la diffusion moléculaire avantageant les radiations de courte longueur d'onde.

La lumière parasite a été soigneusement éliminée par l'emploi de tubes noircis intérieurement et de diaphragmes. Un souci constant de la rigidité nous a conduit à un montage très compact. Tous les éléments sont soigneusement fixés sur des supports épais en alpax coulé; la base de chaque support est dressée, puis vissée sur la partie plane d'un bâti très rigide en alpax coulé. Les axes optiques sont rapprochés au maximum de la base.

Les variations systématiques dans la mesure de l'angle relatif aux étalons ont toujours été celles que laisse prévoir la variation de la température ambiante et les mesures ont pu être poursuivies durant plus de deux ans sans qu'on ait eu à retoucher le réglage optique.

(1) Dans le cas des solutions d'ions isotropes, les mesures en lumière incidente naturelle, puis polarisée, permettent de vérifier que l'acccroissement de diffusion quand on passe du solvant (eau) à la solution est complètement polarisé.

Montage a détection photoélectrique [1]. — La comparaison du
x diffusé par une solution au flux diffusé par le liquide *étalon* se
t directement sans utiliser, comme dans la méthode visuelle, un
sceau de tarage. Ceci suppose que pendant la durée d'une mesure
uelques secondes) le secteur qui alimente la source ne varie sensi-
ement pas. On encadre chaque mesure sur la solution par deux
sures sur l'étalon et l'on admet que la mesure est correcte si les
ux mesures sur l'étalon sont concordantes.

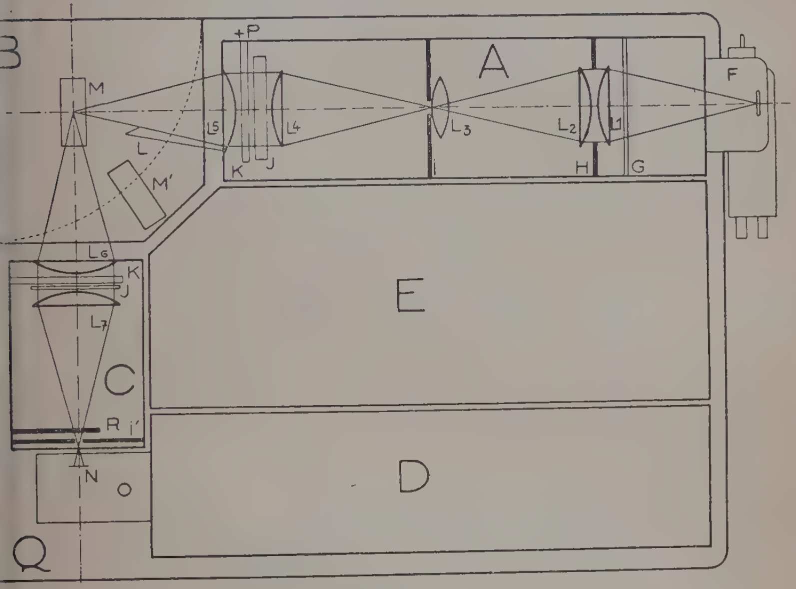


Fig. 3.

Optique et mécanique (fig. 3). — Sur une table nervurée Q, en
luminium fondu (35 × 45 cm.) reposent 5 blocs : A, B, C, D, E
ig. 3). A est un système optique permettant un éclairement intense
u liquide par projection d'une source de grand éclat ; B est une
latine supportant les tubes à liquides diffusants M et M' ; C est un
ystème optique projetant sur le récepteur photoélectrique le flux
iffusé à 90° du faisceau incident ; D est l'ensemble récepteur-ampli-
icateur ; E l'alimentation-secteur.

(1) Ce montage est dû à l'active collaboration de mon collègue F. Valen-
in, assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Nous l'avons présenté
nsemble à la Société française de Physique (section du Sud-Ouest),
éance du 1er février 1951.

Les ensembles A, C et D sont montés chacun sur une semelle d'aluminium fondu : on peut ainsi déplacer chaque bloc sans toucher au réglage préalable des éléments qui le constituent.

La platine B, mobile autour d'un axe vertical P, permet la substitution très précise du tube de solution M , au tube étalon M, par une rotation de 45°.

La source lumineuse F est une lampe à vapeur de mercure à haute pression, refroidie par circulation d'eau (Philora SP 500). Elle est filtrée par un verre anticalorique G, puis projetée sur la fente intermédiaire I par le condenseur L_1L_2 d'ouverture variable grâce au diaphragme H. La lumière qui a traversé I, rabattue sur un second condenseur par la lentille de champ L_3, vient converger dans la cuve M où l'on obtient une image en vraie grandeur de la fente I.

La lumière diffusée à angie droit du faisceau incident vient, après traversée du condenseur L_6L_7, converger sur la fenêtre I' de la photocathode N du multiplicateur d'électrons D.

R est un volet escamotable sur la fenêtre I' : I, un écran qui supprime la lumière diffusée par L_5 vers L_6. A l'exception de la lenille de champ L_3, toutes les lentilles sont du même type : plan convexe, diamètre 50 mm., distance focale 100 mm., surfaces traitées. Elles travaillent toutes au minimum d'aberration sphérique ; entre chaque paire de lentilles, la lumière est parallèle, c'est là qu'on peut interposer un polaroïd escamotable K et des filtres optiques d'épaisseur quelconque J.

Electronique (fig. 4 et 5). — Les flux à comparer étant relativement faibles, nous avons adopté un multiplicateur d'électrons RCA-931 A, comme récepteur photoélectrique.

La source (Philora SP 500) et par conséquent le flux diffusé étant modulés assez profondément à 100 Hz (1), l'amplification directe du courant photoélectrique pouvait être envisagée, mais on aurait amplifié également les perturbations dues au secteur, à moins de se résigner à alimenter le multiplicateur d'électrons et l'amplificateur par des piles.

Comme Valentin l'avait déjà fait pour la détection des impulsions lumineuses brèves (2), nous avons alimenté le multiplicateur par une tension modulée en HF : nous pouvons alors utiliser un amplificateur à circuits accordés, absolument insensible au ronflement et dont on peut espérer un gain de tension de l'ordre de 90 décibels.

L'alimentation HT du multiplicateur a été obtenue par redressement d'une tension alternative, suivie d'une stabilisation-shunt par triode, commandée par deux tubes à néon (fig. 4). Le fractionnement

(1) J. Baurand et F. Valentin. *J. de Phys.*, 1945, **6**, 353.
(2) F. Valentin. *Bull. Soc. fr. de Physique. J. de Phys.*, 1950, **11**, 73-75-S.

régulier de la tension, tant continue qu'alternative, pour l'alimentation des dynodes du multiplicateur, est obtenu par une suite d'éléments résistance-capacité identiques.

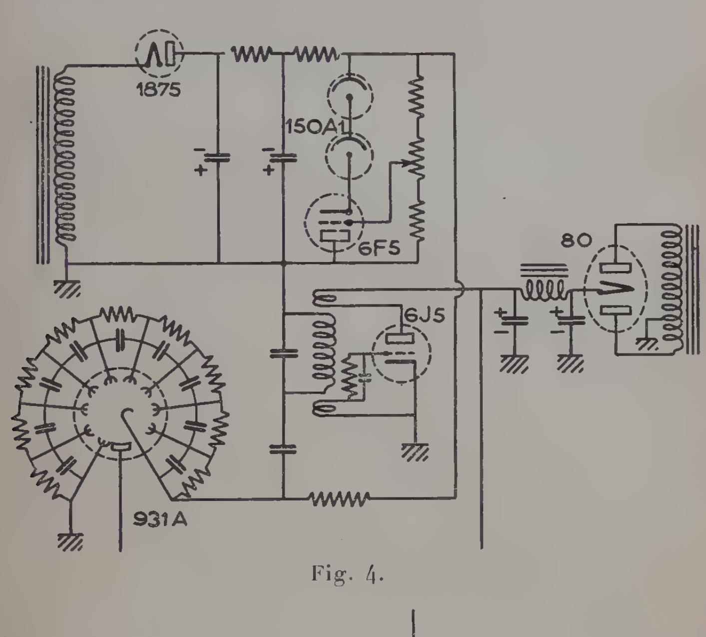


Fig. 4.

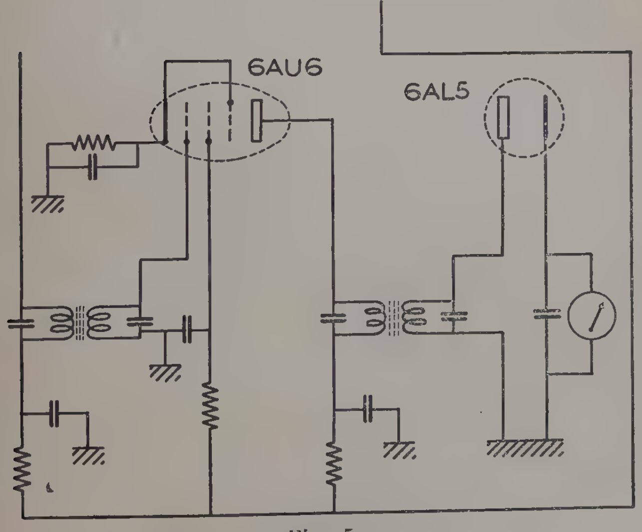


Fig. 5.

Le signal étant à peu près sinusoïdal à 100 Hz, la bande passante de l'amplificateur peut être aussi réduite qu'on le veut : ceci nous a permis d'utiliser des transformateurs dits à MF, du commerce, accordés sur une fréquence de 450 KHz. Un seul étage de ce type s'est révélé suffisant pour les mesures que nous projetions (fig. 5).

La fréquence de travail, 450 KHz, ayant été fixée comme il vient d'être dit, nous avons réalisé un oscillateur à fréquence moitié, soit 225 KHz, pour moduler le multiplicateur : cet artifice évite une modulation parasite directe de l'ampli par le rayonnement de l'oscillatrice ; la fréquence harmonique 450 KHz est créée par la caractéristique exponentielle courant-tension du multiplicateur.

Après la détection, qui nous débarrasse de la HF porteuse, nous recueillons un signal composite formé de la superposition d'une tension constante (due au courant d'obscurité), d'une modulation périodique (reproduisant exactement la variation dans le temps de l'éclat de la lampe) et d'une fluctuation (due à l'amplification du bruit de fond du multiplicateur).

Le bruit de fond, bien inférieur au signal le plus faible, n'est pas gênant ; la tension constante due au courant d'obscurité n'apparaît pas, car elle est largement masquée par la polarisation spontanée du détecteur (qui atteint ici 3 volts en l'absence de tout débit).

En lumière incidente polarisée, filtrée par un écran jaune, la diffusion par l'éther, produit à la sortie du détecteur une tension de 6 volts. Avec un voltmètre triode, on n'est limité dans la précision de la mesure que par l'instabilité du flux lumineux incident soumis aux fluctuations du secteur.

II. Mesure de $\frac{\mu - \mu_0}{c}$. — La mesure de $\frac{\mu - \mu_0}{c}$ ne présente aucune difficulté. Pour la plupart des solutions et pour des concentrations inférieures à 0,2 on vérifie que $\frac{\mu - \mu_0}{c}$ est constant et reste compris entre 0,10 et 0,20. En mesurant au réfractomètre Pulfrich μ et μ_0 à une unité près du 5e ordre décimal, l'erreur absolue sur $\frac{\mu - \mu_0}{c}$ reste inférieure à 2.10^{-4} et l'erreur relative est de l'ordre de 2.10^{-3}. C'est une précision largement suffisante, eu égard à celle que l'on obtient dans la mesure de la constante de Lord Rayleigh.

On peut craindre que lors de la filtration certains solutés soient adsorbés par le charbon actif qu'on aurait insuffisamment saturé avant filtration. Il suffit de mesurer les indices de toutes les solutions dont on a mesuré la diffusion : on ramène les points aberrants sur la droite $\mu - \mu_0 = f(c)$ en rectifiant la concentration.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. COMPARAISON AVEC LES PRÉVISIONS THÉORIQUES

I. Fluctuations de densité dans les solutions étendues. — Nous avons mesuré les constantes de Lord Rayleigh de solutions étendues d'électrolytes forts de concentrations différentes et nous nous proposons de vérifier la formule de Debye où nous avons introduit le coefficient d'activité moyen du soluté $\gamma_{\pm}$ et la molalité m :

$$R_c = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N}\left(\frac{\mu - \mu_0}{c}\right)^2 \mu_0^2 \frac{M^2}{10^3 \nu} \frac{m}{1 + \frac{m}{\gamma_\pm}\frac{d\gamma_\pm}{dm}} = \frac{HM^2}{10^3\nu} \frac{m}{1 + \frac{d(\log \gamma_\pm)}{d(\log m)}}$$

où R_c est la constante de Lord Rayleigh qui caractérise la diffusion moléculaire de la lumière due aux seules fluctuations de concentration du soluté.

Supposons que le solvant soit isotrope. La différence des constantes de Lord Rayleigh de la solution et du solvant s'explique d'abord par la présence du terme R_c, ensuite par l'accroissement de la diffusion cohérente liée aux fluctuations de densité, la densité et l'indice de la solution sont en effet supérieurs à ceux du solvant, enfin par la diffusion incohérente dépolarisée due aux fluctuations d'orientation dans le cas des ions anisotropes ([1]).

L'accroissement de la diffusion, due aux fluctuations de densité R_D, *reste négligeable quand on passe de l'eau aux solutions diluées.* Nous avons rappelé que cette diffusion varie comme $\beta(\mu^2 - 1)^2$ (β, compressibilité isotherme) ; or, dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes, tandis que l'indice de la solution μ augmente avec la concentration, la compressibilité β diminue et dans la plupart des cas ces variations de sens inverse se compensent. Pour une faible concentration, l'accroissement de la diffusion due aux fluctuations de densité quand on passe de l'eau pure à la solution est lié aux accroissements $\mu - \mu_0$ de l'indice et $\Delta\beta$ de la compressibilité par la relation :

$$\frac{\Delta R_D}{c R_D} = \frac{4\mu}{\mu^2 - 1} \cdot \frac{\mu - \mu_0}{c} + \frac{1}{c}\frac{\Delta\beta}{\beta}$$

([1]) Nous avons montré que dans le cas d'*ions anisotropes*, les mesures des constantes de Lord Rayleigh de la solution et du solvant en excitation naturelle ou polarisée permettent de calculer l'intensité de cette diffusion (*Comptes Rendus*, 1950, **231**, p. 437).

ou en adoptant pour l'eau pure :

$$\mu = 1,33 \qquad \beta = 46 \text{ atm}^{-1} \qquad R_D = 7.10^{-7} \text{ cm}^{-1} \qquad (\text{pour } 0,546\ \mu)$$

$$10^7 . \frac{R_D}{c} = 49 \frac{\mu - \mu_0}{c} + 0,152 \frac{\Delta\beta}{c} .$$

On peut comparer $\frac{\Delta R_D}{c}$ à l'accroissement relatif $\frac{R_c}{c}$ de la diffusion due aux fluctuations de concentration ; en première approximation et dans le cas des solutions étendues, on peut calculer R_c à partir de la formule de Debye relative aux solutions idéales :

$$\frac{R_c}{c} = \frac{M\dot{H}}{\nu} .$$

Dans le tableau I nous avons reporté les résultats de cette comparaison pour un certain nombre de solutions d'électrolytes forts. Les valeurs de $\frac{\Delta\beta}{c}$ sont obtenues à partir des mesures de Sweitzer [1] ; celles de $\frac{\mu - \mu_0}{c}$ et de H se rapportent à nos propres mesures. Dans la dernière colonne figure le rapport $\frac{R_c}{\Delta R_D}$.

Tableau I

	$\frac{\mu - \mu_0}{c}$	$\frac{\Delta\beta}{c}$	$\frac{\Delta R_D}{c R_D}$	$\frac{\Delta R_D}{c} . 10^7$	$\frac{R_c}{c} . 10^7$	$\frac{R_c}{\Delta R_D}$
$NaCl$	0,167	84	— 0,66	— 4,5	53	— 12
KCl	0,130	56	— 0,31	— 2,5	40	— 16
NH_4Cl	0,192	38	+ 0,51	+ 3,5	64	+ 18
$BaCl_2$	0,125	34	+ 0,13	+ 1	71	+ 28
$CaCl_2$	0,221	75	— 0,08	— 0,5	118	— 118
KI	0,130	18	+ 0,42	+ 3	91	+ 30
Na_2SO_4	0,143	43	+ 0,07	+ 0,5	51	+ 100
$(NH_4)_2SO_4$	0,151	45	— 0,10	— 0,7	66	— 95
KNO_3	0,089	40	— 0,25	— 2	26	— 13
$NaNO_3$	0,110	48	— 0,28	— 2	34	— 17
NH_4NO_3	0,121	30	+ 0,20	+ 1,5	38	+ 18
$Ca(NO_3)_2$	0,124	41	— 0,03	— 0,2	55	— 250
$Pb(NO_3)_2$	0,117	17	+ 0,44	+ 3	98	+ 33

On voit qu'en général $\frac{\Delta R_D}{c}$ reste inférieur à $\frac{1}{20} \frac{R_c}{c}$, c'est-à-dire à la précision des mesures de $\frac{R_c}{c}$ dans les conditions les plus favora-

(1) *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 1150-1191.

bles. $\frac{\Delta R_D}{R_c}$ est plus important dans les solutions peu compressibles des chlorures alcalins ou dans les solutions peu réfringentes des nitrates alcalins. Mais pour ces solutions la faiblesse de l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration augmente l'imprécision des mesures de R_c et la valeur de $\frac{\Delta R_D}{c}$ reste inférieure à la nouvelle limite de l'erreur possible de $\frac{R_c}{c}$.

C'est pourquoi, dans l'*étude des solutions étendues d'ions isotropes, nous avons toujours confondu* R_c *avec la différence* $R - R_0$ *des constantes de Lord Rayleigh de la solution et du solvant.*

II. Interprétation graphique des résultats théoriques et expérimentaux. — a) *Choix des ordonnées.* — Pour rendre comparables les résultats obtenus avec les différents solutés, nous avons reporté sur chaque graphique une courbe théorique et une courbe expérimentale, avec les coordonnées suivantes :

1° en abscisse, la molalité m (ou nombre de moles pour 1 000 g. de solvant);

2° en ordonnée, pour la *courbe théorique*, la quantité :

$$y = \frac{m}{1 + \frac{d(\log \gamma \pm)}{d(\log m)}}$$

où le terme $\frac{d(\log \gamma \pm)}{d(\log m)}$ représente le coefficient angulaire de la tangente à la courbe qui traduit les variations de log $\gamma_\pm$ en fonction de log m (cette courbe figure au-dessus de chaque graphique) ; les valeurs de $\gamma_\pm$ (ou de log $\gamma_\pm$) pour les différents solutés et les différentes molalités sont extraites du traité de H. S. Harned et B. B. Owen. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 2e édition, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1950 ;

3° en ordonnée, pour la *courbe expérimentale*, la quantité $y = 10^3 \nu R_c / M^2 H$ et pour les électrolytes isotropes nous avons confondu R_c avec $R - R_0$.

Si la formule de Debye est vérifiée, les courbes théorique et expérimentale doivent coïncider puisque l'ordonnée expérimentale $10^3 \nu R_c / M^2 H$ est alors égale à l'ordonnée théorique $m / 1 + \frac{d(\log \gamma \pm)}{d(\log m)}$. Si enfin la solution était idéale, $\gamma_\pm$ restant égal à 1 pour toutes les molalités envisagées, la courbe théorique se confondrait avec la bissectrice des axes.

b) *Formes générales des courbes théoriques.* — Nous avons reporté sur la figure 6 les courbes de variation de $\gamma_\pm$ avec m pour la plupart des électrolytes que nous avons étudiés. Ces valeurs se rap-

portent à la température de 25° C. Cette température est suffisamment voisine de celle de nos solutions pendant les mesures pour que ces valeurs de $\gamma_\pm$ soient reportées telles quelles dans nos formules et graphiques (¹).

C'est la variation de log $\gamma_\pm$ en fonction de log m *(et non la valeur moyenne de $\gamma_\pm$) qui détermine la forme de la courbe théorique.* — Si enfin l'on remarque que $\frac{d(\log \gamma_\pm)}{d(\log m)} = \frac{m}{\gamma_\pm} \frac{d\gamma_\pm}{dm}$ on peut prévoir la forme générale de cette courbe à partir des courbes de la figure 6.

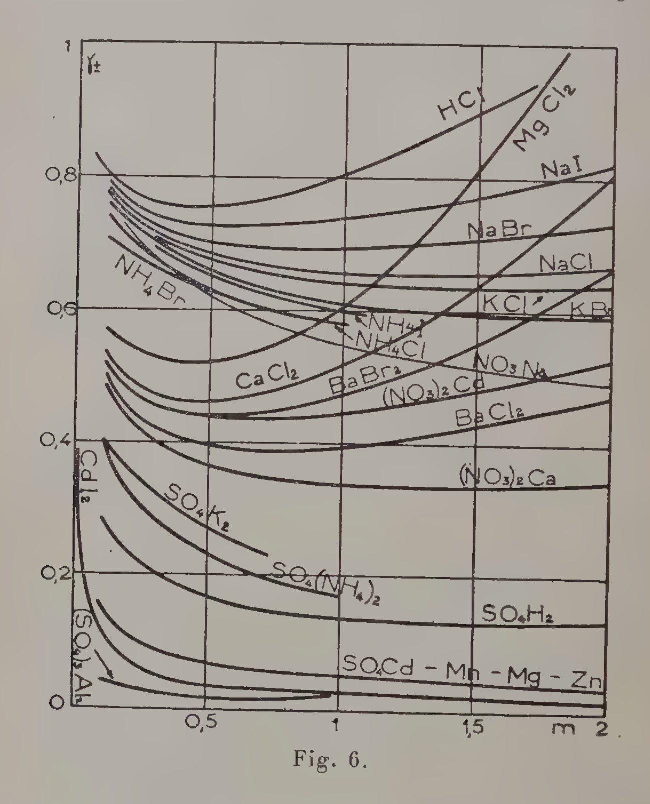


Fig. 6.

(¹) *Remarque sur la variation de $\gamma_\pm$ avec la température.*

Il était cependant intéressant de calculer l'incidence, sur l'intensité calculée, de la variation de $\gamma_\pm$ avec la température. D'une part parce que nous avons opéré à une température en général inférieure à la température standard de 25° C; d'autre part, parce qu'en l'absence d'un tableau des valeurs de $\gamma_\pm$ mesurées ou rapportées à 25° C, on pouvait tirer des mesures de cryoscopie ou d'ébullioscopie, les coefficients osmotiques du solvant au point de fusion ou d'ébullition et les introduire dans la for-

Tout d'abord, quel que soit l'électrolyte, la diminution de $\gamma_{\pm}$ est toujours très rapide au voisinage de $m=0$ jusqu'à $m=0,1$ et d'ailleurs mal connue dans cet intervalle pour la plupart d'entre eux. Mais tant que la molalité reste inférieure à 0,1 sauf pour des sels très lourds (comme CdI_2 par exemple), la différence des constantes de Lord Rayleigh $R - R_0$ de la solution et de l'eau est bien plus faible que la précision des mesures sur R ou R_0.

Au delà de $m=0,1$ on peut classer la plupart des courbes des

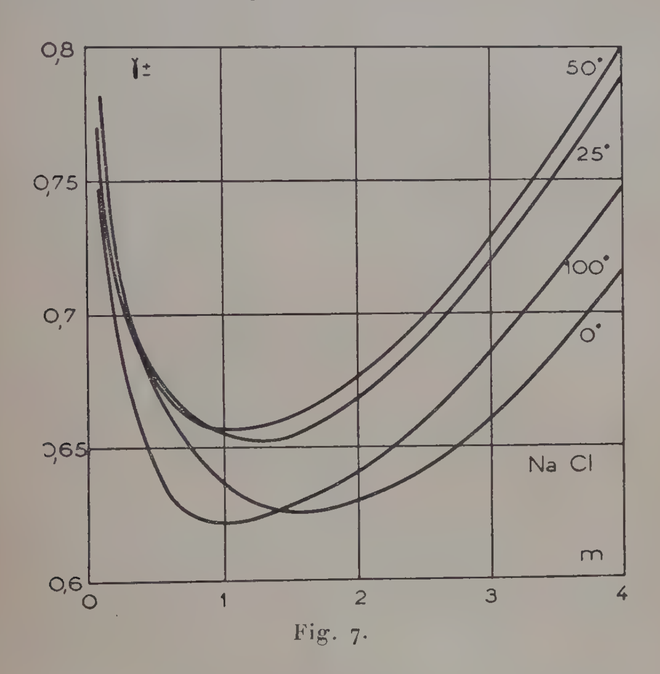


Fig. 7.

mule de Debye $R_c = 10^3 M^2 H m \Big/ \frac{d(\Phi m)}{dm}$. Quelle était la variation correspondante de l'intensité calculée ?

Sur le graphique de la figure 7, nous avons reporté, pour NaCl, les courbes de variation de $\gamma_{\pm}$ avec m pour différentes températures (0°, 25°, 50°, 100° C). Ce sont les courbes 0° et 50° qui présentent les écarts extrêmes. Nous en avons déduit les variations de $\frac{m}{\gamma_{\pm}} \cdot \frac{d\gamma_{\pm}}{dm}$, puis celles de $m/1 + \frac{d(\log \gamma_{\pm})}{d(\log m)}$ (fig. 8). Sur le même graphique, nous avons reporté la même variation pour l'état standard (25° C) obtenu à partir des variations de $\log \gamma_{\pm}$ en fonction de $\log m$. On voit que les écarts entre les courbes théoriques restent toujours faibles, bien inférieurs aux écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales.

variations de $\gamma_{\pm}$ avec m en trois groupes, caractérisés par des variations de $y = m/1 + \frac{d\,(\log \gamma_{\pm})}{d\,(\log m)}$ avec m très différentes d'un groupe à l'autre.

1° La diminution de $\gamma_{\pm}$ se poursuit, mais lentement ; le coefficient d'activité, qui ne descend pas au-dessous de 0,5 passe par un mini-

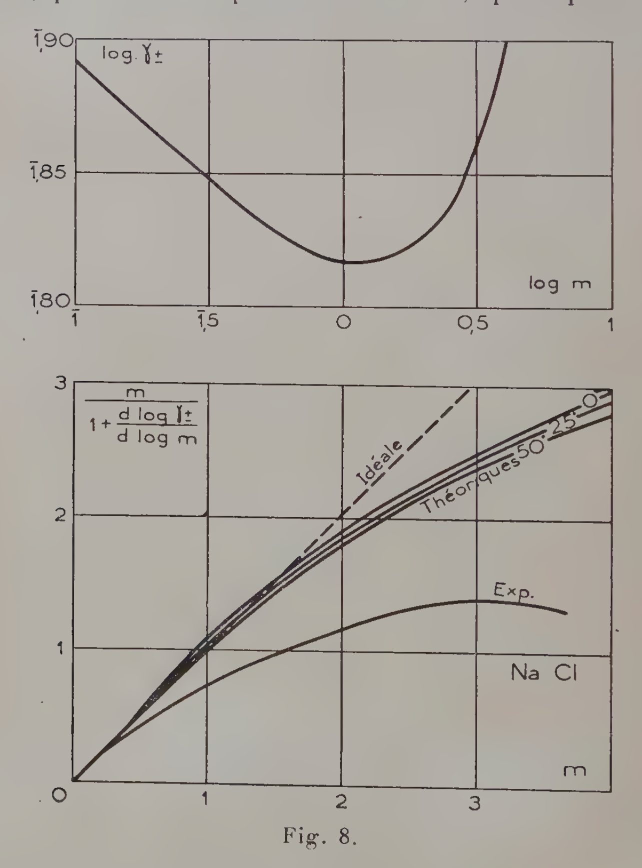


Fig. 8.

mum peu accusé au delà de $m = 1$ (KCl, $BaCl_2$) ; $d\gamma_{\pm}/dm$ reste toujours faible. La courbe théorique $y = f(m)$ ne s'éloigne guère de la bissectrice $y = m$ qu'elle coupe lorsque le minimum de $\gamma_{\pm}$ est atteint.

2° La diminution de $\gamma_{\pm}$ avec m reste faible mais $\gamma_{\pm}$ passe par un minimum plus accusé à partir duquel il augmente rapidement ($CaCl_2$, $MgCl_2$). Il en résulte qu'aussitôt atteinte la valeur de m qui correspond au minimum de $\gamma_{\pm}$ (soit environ 0,7) y diminue très rapi-

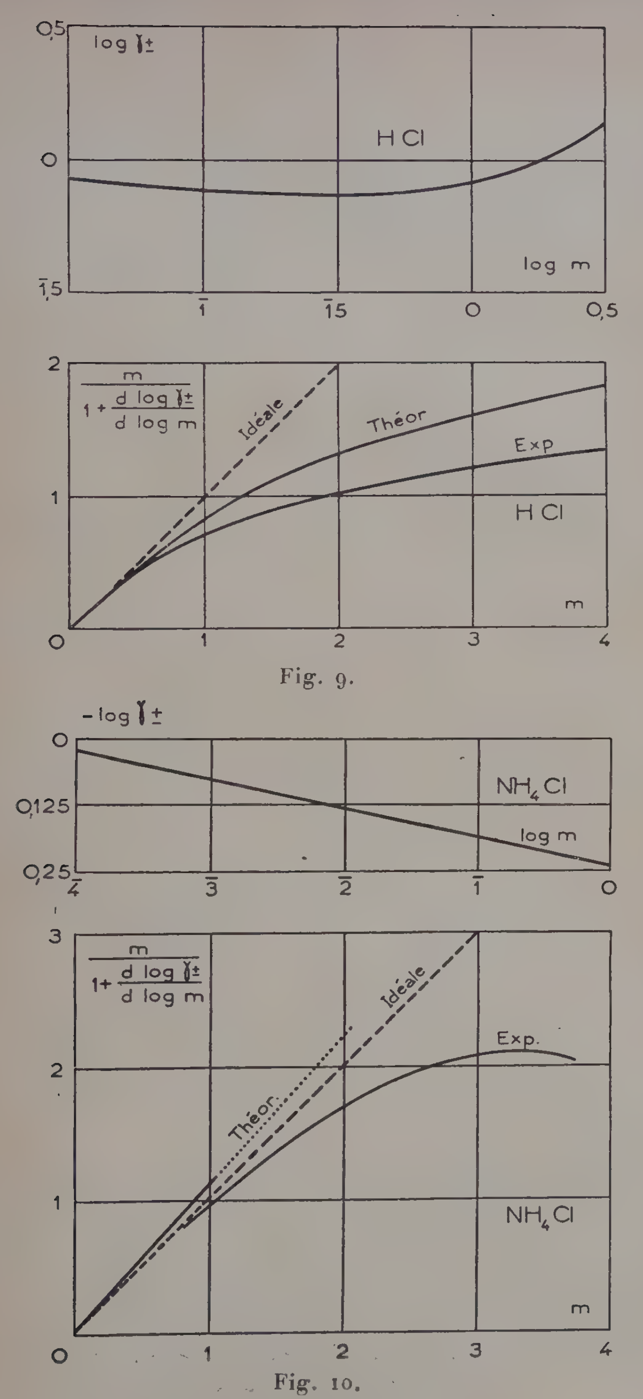

log γ±
H Cl
log m
0,5
0
1,5
1
15
0
0,5
m
1 + d log γ± / d log m
Idéale
Théor
Exp
H Cl
m
2
1
0
1
2
3
4

Fig. 9.

- log γ ±
NH4 Cl
log m
0
0,125
0,25
4
3
2
1
0
m
1+ d log γ± / d log m
Idéale
Exp.
Théor.
NH4 Cl
m
3
2
1
0
1
2
3
4

Fig. 10.

dement avec m à cause de l'importance croissante du terme positif $d\gamma_{\pm}/dm$.

3° Dès $m = 0,1$, $\gamma_{\pm}$ est très petit (0,15 par exemple) et malgré la forme assez aplatie de la courbe $\gamma_{\pm} = f(m)$ la *diminution relative* $\frac{1}{\gamma_{\pm}}\frac{d\gamma_{\pm}}{dm}$ est importante (SO_4Zn, CdI_2). En coordonnées logarithmi-

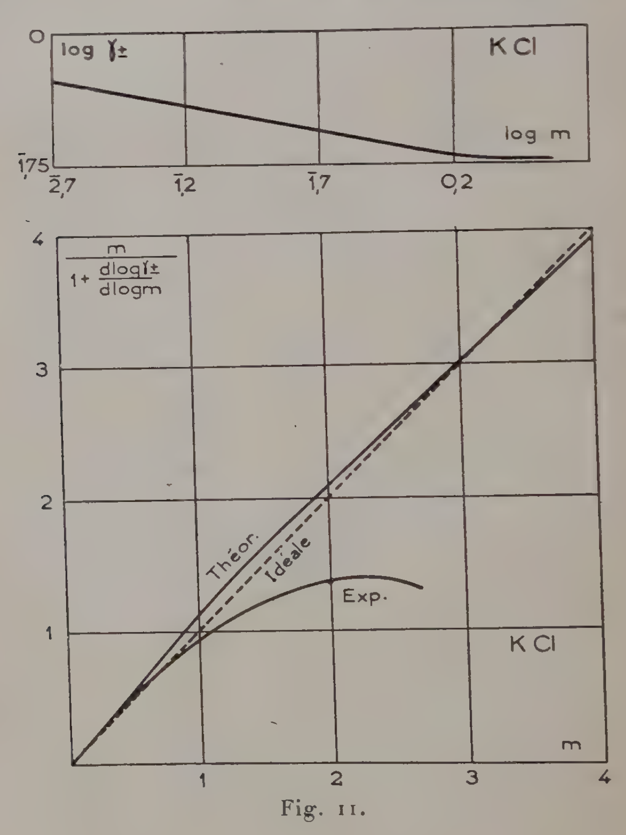


Fig. 11.

ques, on vérifie par exemple que pour toute une série de sulfates (Zn, Cd, Mn, Mg, Cu) la courbe ($\log \gamma_{\pm}$, $\log m$) reste sensiblement une droite de coefficient angulaire $-0,5$. La théorie prévoit donc une augmentation linéaire de y avec m ; la droite, de coefficient angulaire 2, est donc très au-dessus de la bissectrice. Au voisinage du minimum de $\gamma_{\pm}$, la courbe théorique se rapproche de la bissectrice qu'elle coupe pour la valeur m correspondant au minimum de $\gamma_{\pm}$.

c) *Comparaison des courbes théoriques et expérimentales.* — Nous avons construit les courbes théoriques pour des molalités comprises entre o et 2. Dans la présentation des graphiques, nous avons respecté la répartition dans les trois groupes que laissait prévoir l'étude des courbes de variation de $\gamma_\pm$ avec m (1[er] groupe, fig. 8 à 18; 2[e] groupe, fig. 19 et 20; 3[e] groupe, fig. 21 à 29).

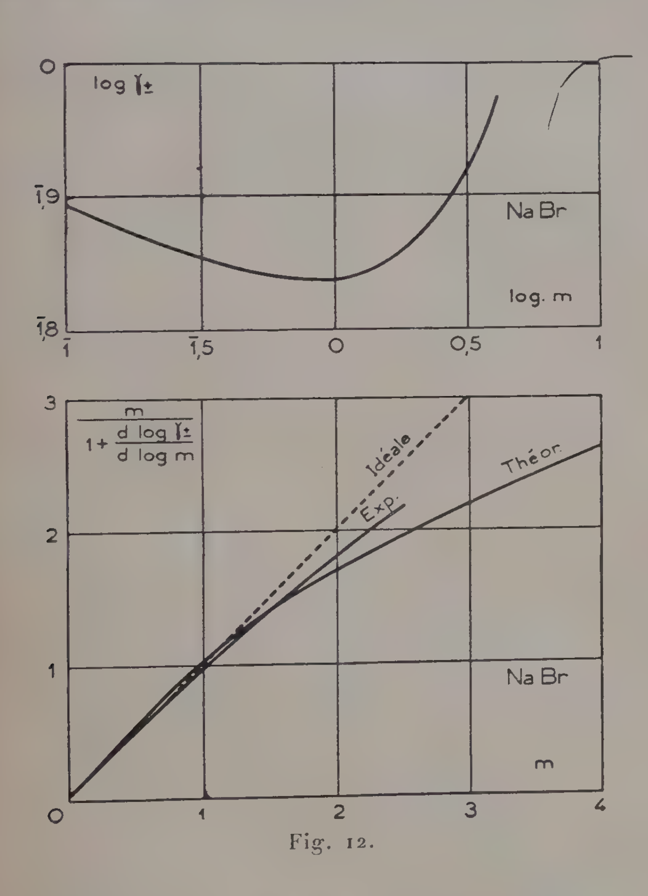


Fig. 12.

On remarquera en ce qui concerne les *courbes théoriques* la diversité de leurs formes et de leurs positions par rapport à la bissectrice qui représente la solution idéale.

Les courbes expérimentales sont au-dessous des courbes théoriques : la diffusion observée est toujours plus faible que celle calculée et *l'écart des valeurs théoriques et expérimentales augmente avec* m.

Quoique nous reportions parfois sur nos graphiques des valeurs expérimentales correspondant à des molalités supérieures à 1, la

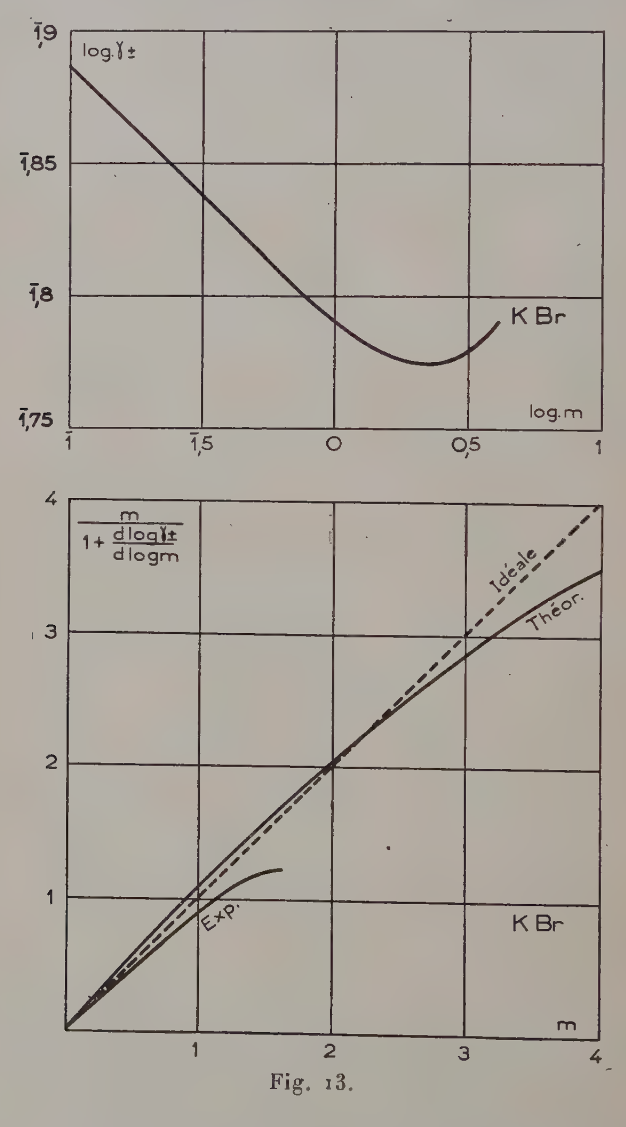
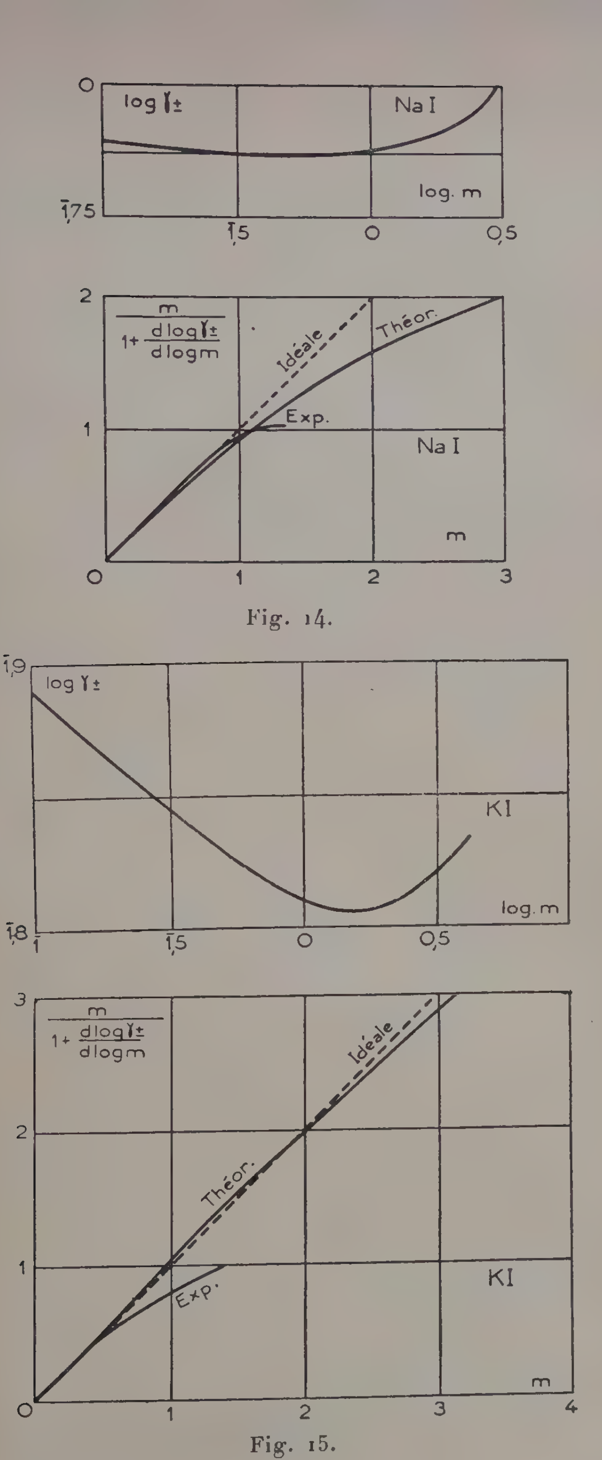


Fig. 13.

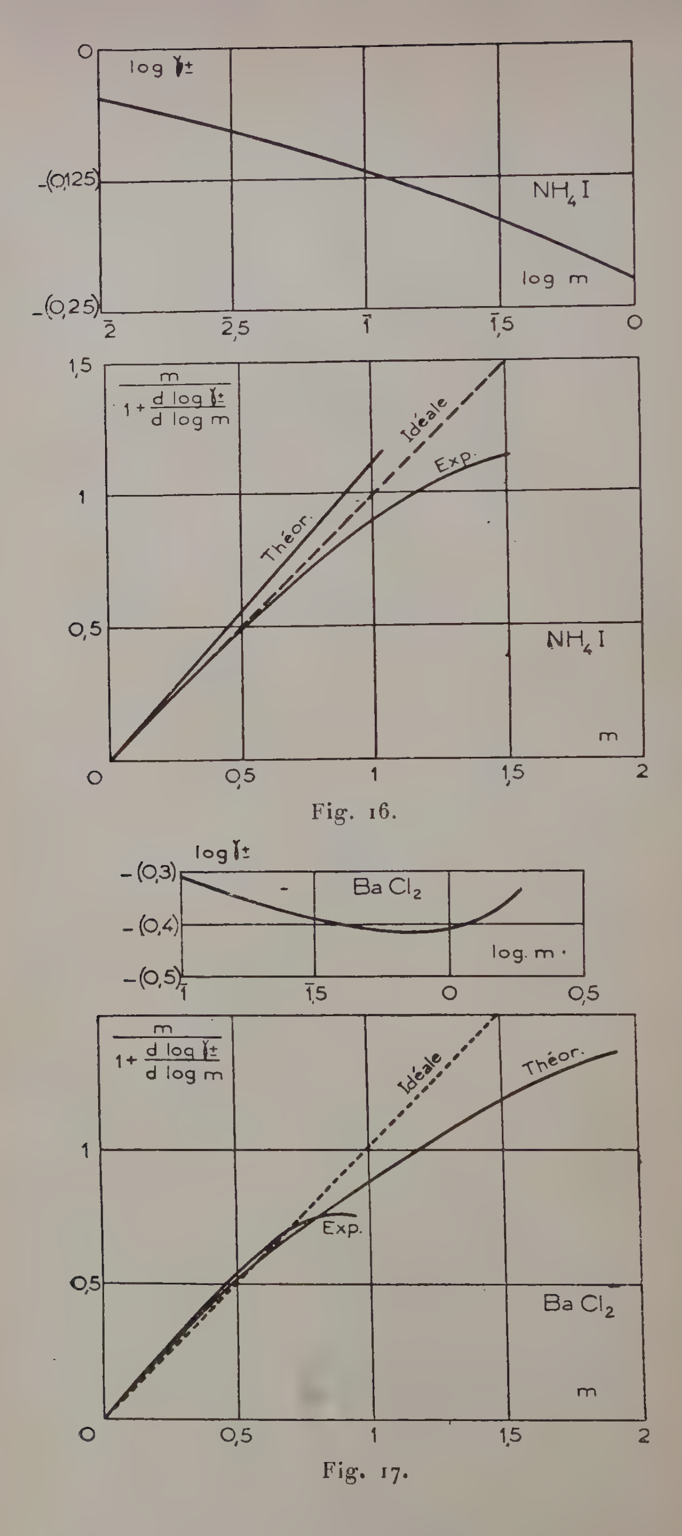
comparaison quantitative des courbes théoriques et expérimentales devrait se limiter à des valeurs de m bien inférieures à 1 : dans le calcul de $R - R_0$ nous avons très souvent introduit des approxima-



log γ±
Na I
log. m
0
$\bar{1}$,75
$\bar{1}$,5
0
0,5
2
1
0
$\frac{m}{1+\frac{d\log\gamma\pm}{d\log m}}$
Idéale
Théor.
Exp.
Na I
m
1
2
3
$\bar{1}$,9
log γ±
KI
log. m
$\bar{1}$,8
$\bar{1}$
$\bar{1}$,5
0
0,5
3
2
1
0
$\frac{m}{1+\frac{d\log\gamma\pm}{d\log m}}$
Idéale
Théor.
Exp.
KI
m
1
2
3
4

Fig. 14.

Fig. 15.



log γ±
NH₄I
log m
$\frac{m}{1+\frac{d \log \gamma_\pm}{d \log m}}$
Idéale
Exp.
Théor.
NH₄I
m

Fig. 16.

log γ±
Ba Cl₂
log. m
$\frac{m}{1+\frac{d \log \gamma_\pm}{d \log m}}$
Idéale
Théor.
Exp.
Ba Cl₂
m

Fig. 17.

tions qui n'étaient valables que si la solution était suffisamment étendue (par exemple si l'on pouvait négliger m^2 devant m). Mais par ailleurs quand m tend vers zéro, la précision sur la mesure de $R - R_0$

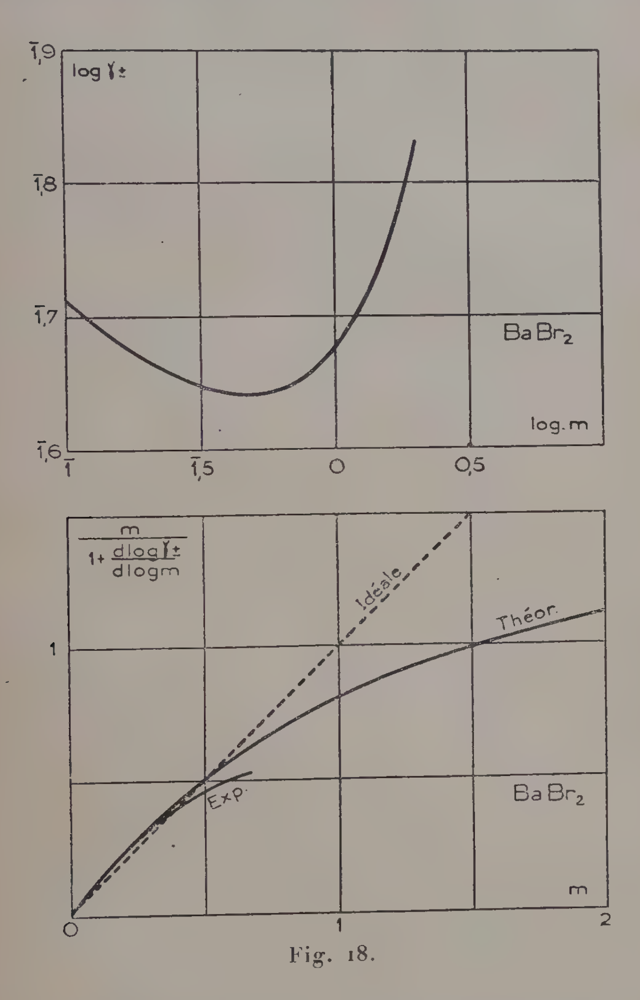
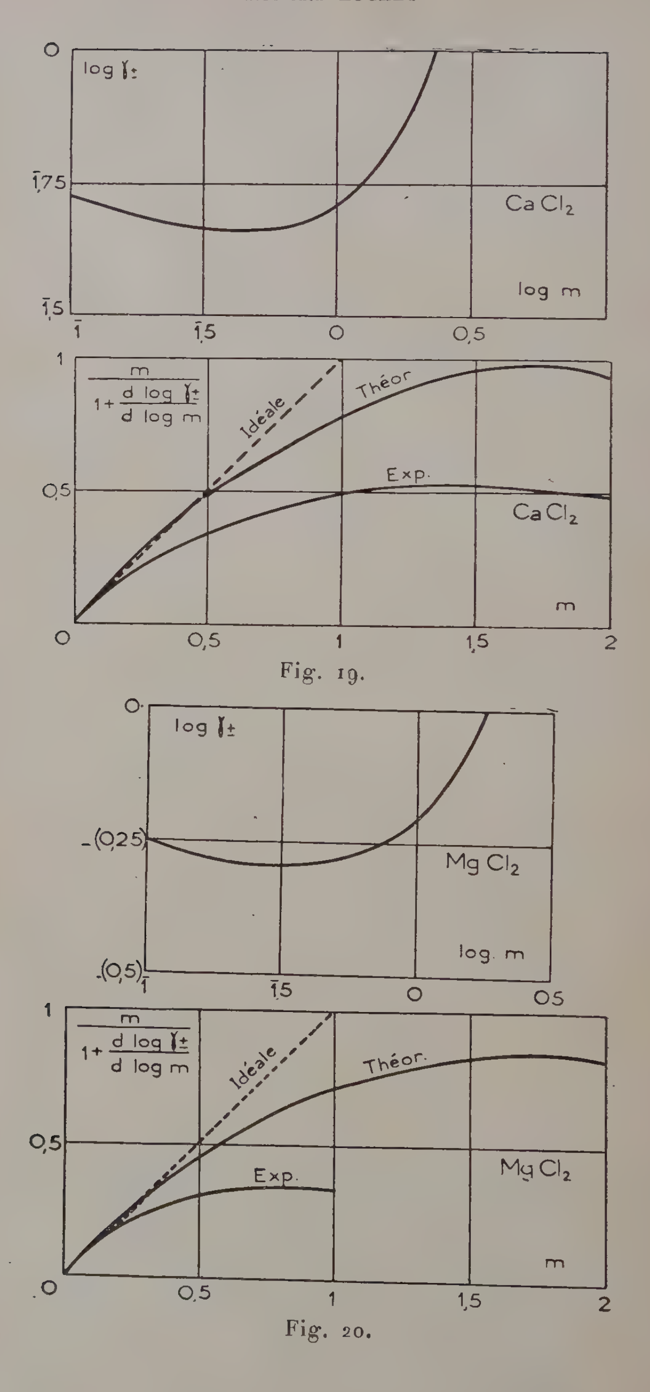


Fig. 18.

diminue très rapidement (pour un sel léger comme NaCl où une molalité de 0,2 correspond à une concentration de 0,01, les mesures ne deviennent précises que pour $m = 0,5$).

D'autre part, il n'existe aucune théorie quantitative qui rende compte de la variation du coefficient de l'activité avec la molalité pour les molalités où nous opérons. Nous avons donc renoncé à chercher



log γ±
CaCl₂
log m
$\bar{1},75$
$\bar{1},5$
$\bar{1}$
$\bar{1},5$
0
0,5
1
0,5
0
$\frac{m}{1+\frac{d \log \gamma_\pm}{d \log m}}$
Idéale
Théor
Exp.
CaCl₂
m
1,5
2
log γ±
-(0,25)
-(0,5)
Mg Cl₂
log. m
Idéale
Théor.
Exp.
Mg Cl₂

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

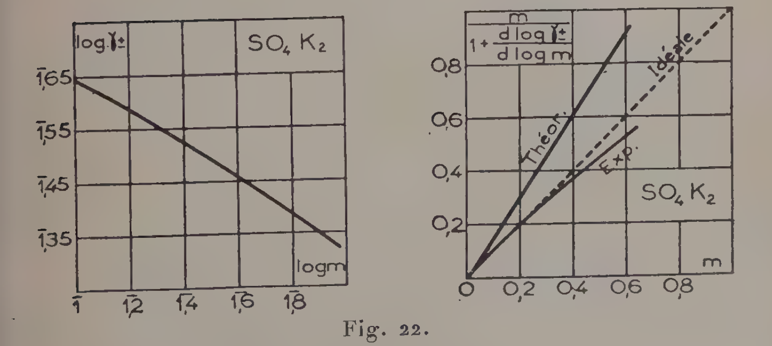


Fig. 22.

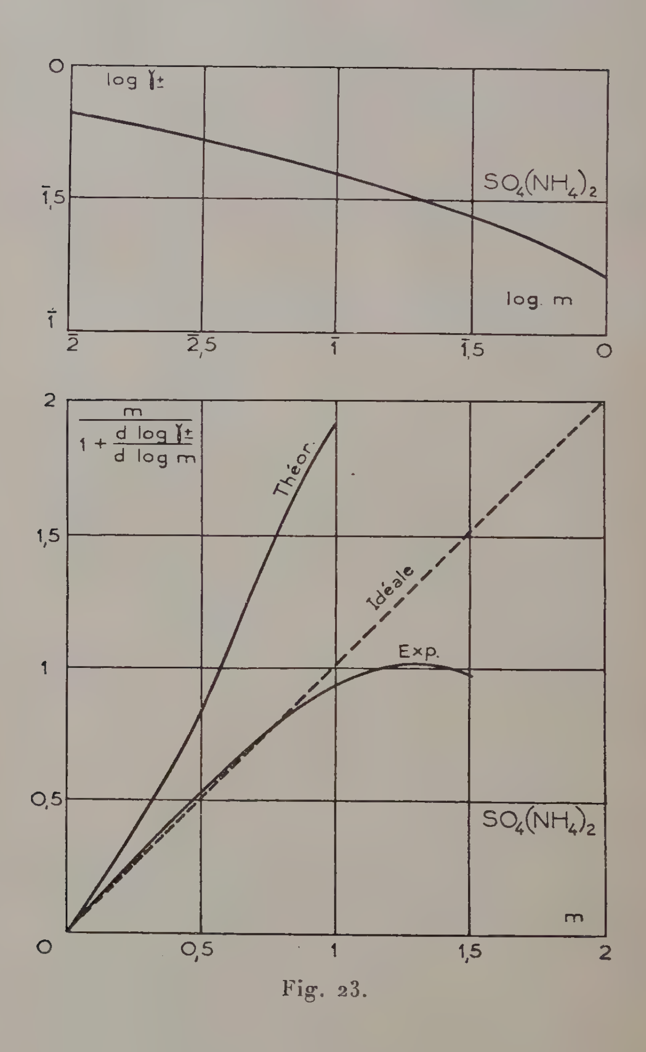

log γ±
SO4(NH4)2
log. m
0
1̄,5
1̄
2̄
2̄,5
1̄
1̄,5
0
m / (1 + d log γ± / d log m)
Théor.
Idéale
Exp.
SO4(NH4)2
m
2
1,5
1
0,5
0
0,5
1
1,5
2

Fig. 23.

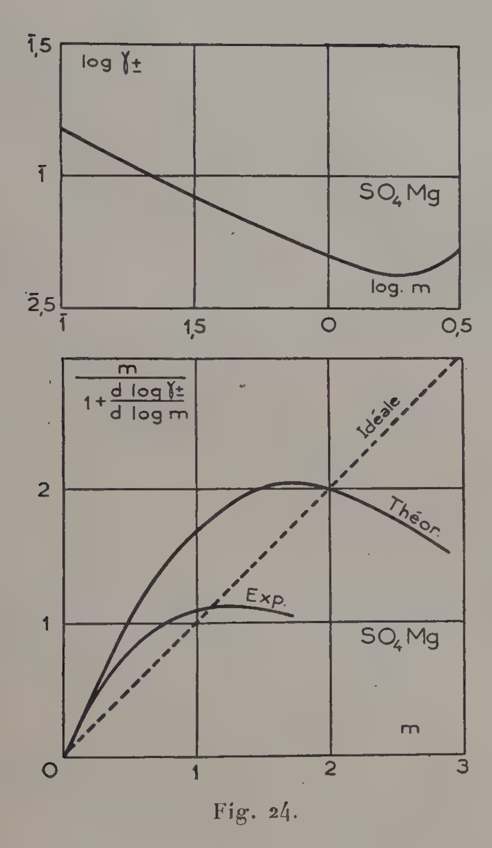


Fig. 24.

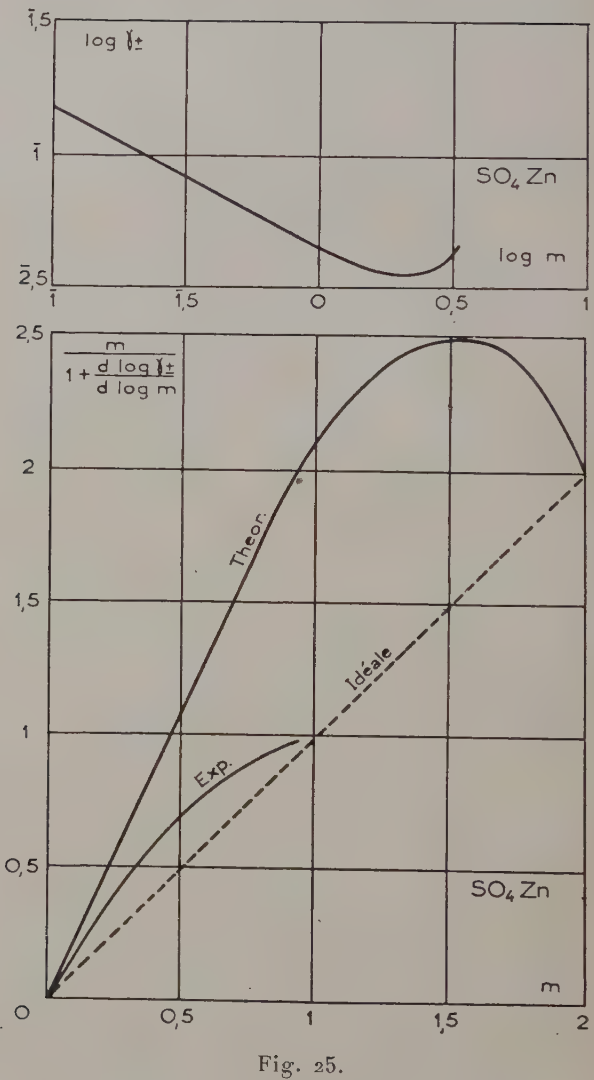
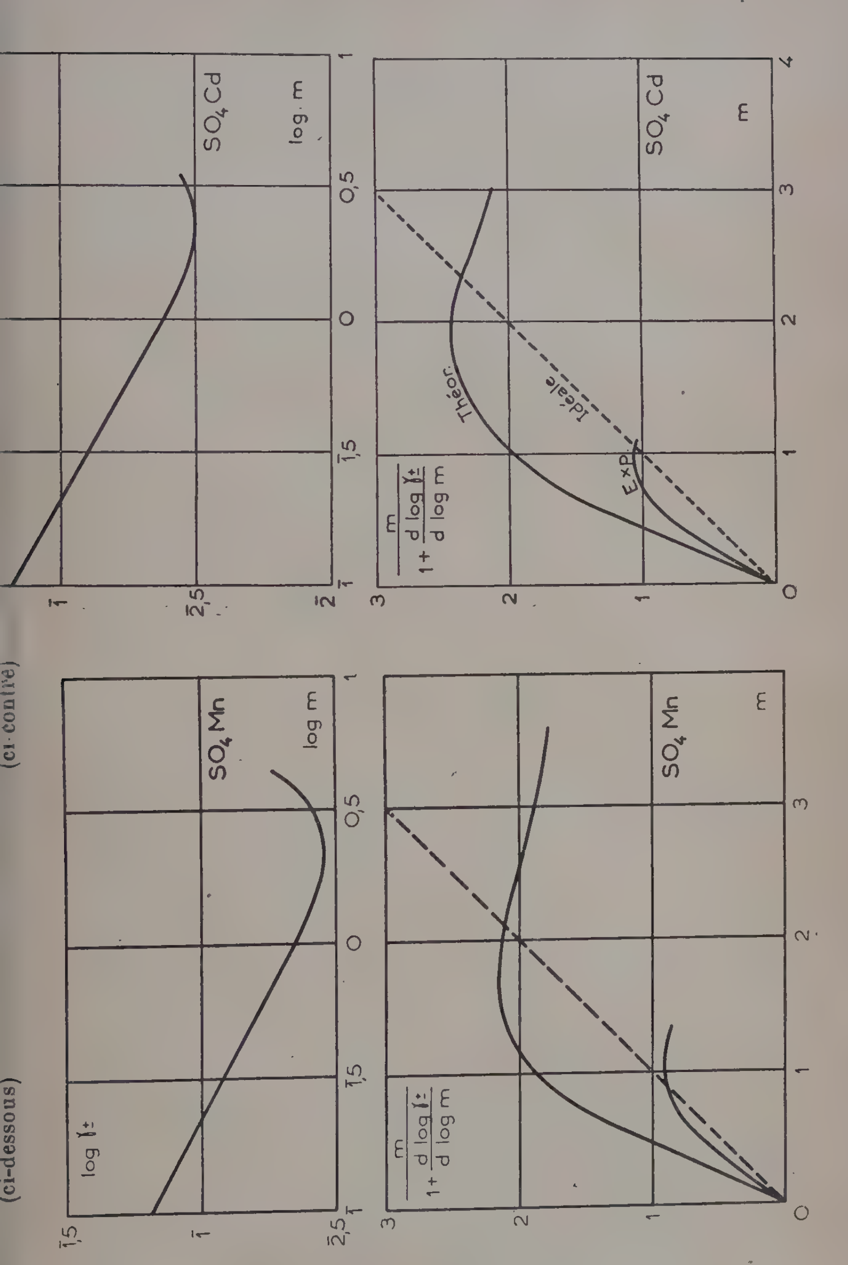

log γ±
SO₄ Zn
log m
$\bar{1},5$
$\bar{1}$
$\bar{2},5$
$\bar{1}$
$\bar{1},5$
0
0,5
1
$\frac{m}{1+\frac{d \log \gamma_\pm}{d \log m}}$
Theor.
Idéale
Exp.
SO₄ Zn
m
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,5
1
1,5
2

Fig. 25.



(ci-dessous) (ci-contre)

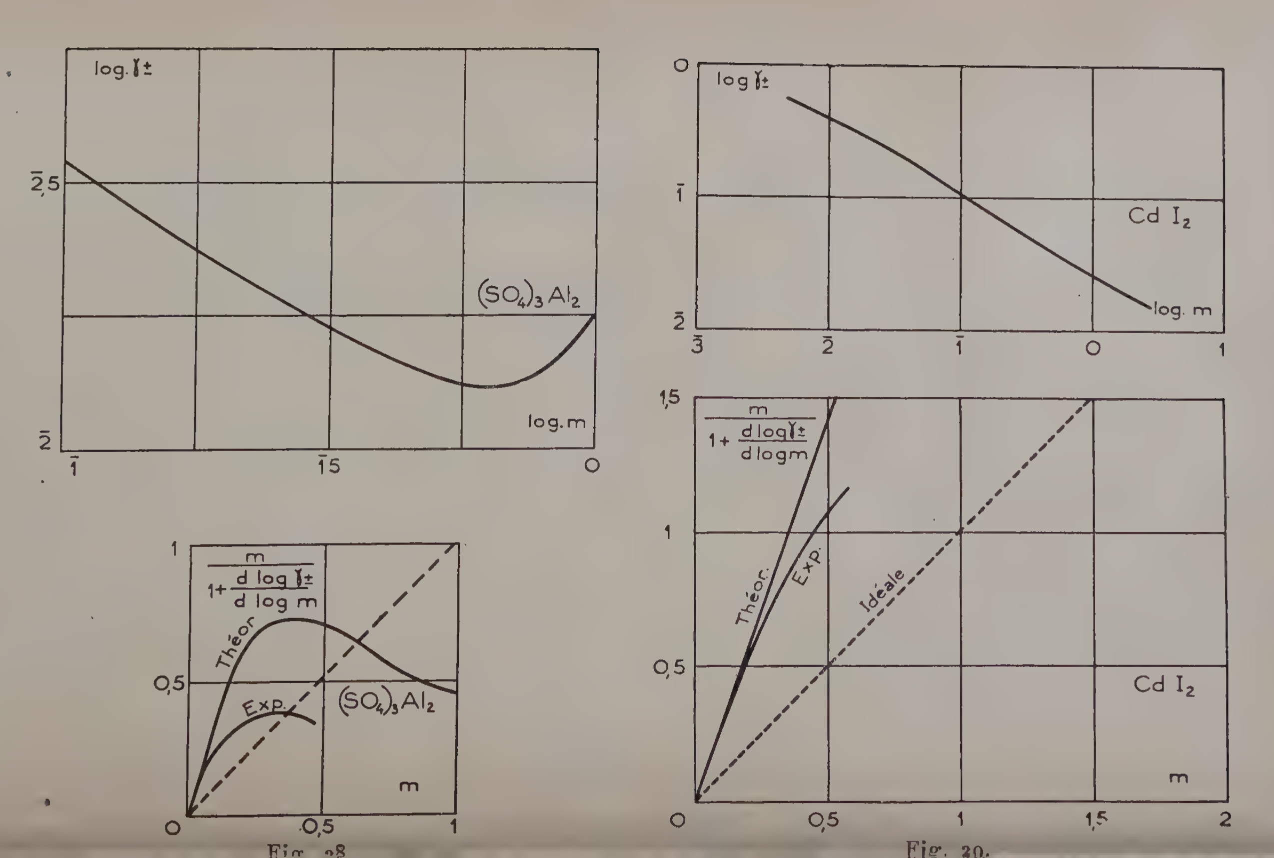

log. γ±
(SO4)3 Al2
log.m
log γ±
Cd I2
log. m
$\frac{m}{1+\frac{d\log\gamma\pm}{d\log m}}$
Théor.
Exp.
Idéale
m

Fig. 28

Fig. 30.

ne relation quantitative entre la molalité et les écarts théoriques et expérimentaux. Nous avons simplement indiqué (tableau II), pour une molalité égale à 1 :

TABLEAU II

Sel / Pour $m = 1$	$y_{\text{théor.}}$	$y_{\text{exp.}}$	$\frac{\Delta_1}{y_{\text{idéale}}}$	Δ_2 (toujours > 0)	$\frac{\Delta_2}{y_{\text{théor.}}}$
NaCl	1,10	0,70	+ 0,10	0,40	0,36
NaBr	1,00	0,92	0	0,08	0,08
NaI	0,95	0,95	— 0,05	0	0
KCl	1,10	0,94	0,10	0,16	0,15
KBr	1,06	0,88	0,06	0,18	0,17
KI	1	0,80	0	0,20	0,20
NH_4Cl	1,12	0,94	0,12	0,18	0,16
NH_4Br	1,12	0,88	0,12	0,24	0,21
NH_4I	1,12	0,88	0,12	0,24	0,21
$BaCl_2$	0,88	0,74	— 0,12	0,14	0,16
* $BaBr_2$	0,50	0,45	0	0,05	0,10
* BaI_2	0,5	0,41	0	0,09	0,18
H_2SO_4	1,20	1,05	0,20	0,15	0,12
HCl	0,80	0,66	0,20	0,14	0,17
$MgCl_2$	0,72	0,34	0,38	0,38	0,53
$CaCl_2$	0,78	0,48	0,28	0,30	0,38
* K_2SO_4	0,75	0,44	0,50	0,32	0,42
$(NH_4)_2SO_4$	1,90	0,92	0,60	0,98	0,52
$MgSO_4$	1,70	1,12	0,90	0,58	0,34
$ZnSO_4$	2,16	1	1,15	1,16	0,54
$MnSO_4$	2,10	0,90	1,10	1,20	0,57
$CdSO_4$	1,96	1,05	1,25	0,91	0,47
* $Al_2(SO_4)_3$	0,70	0,32	2	0,48	0,69
* CdI_2	1,3	1,05	1,75	0,25	0,18

1° l'écart de la valeur théorique à la valeur idéale, c'est-à-dire ici, unité, soit Δ_1 ;

2° la valeur relative de cet écart rapporté à la diffusion idéale ;

3° l'écart de la valeur expérimentale à la valeur théorique, soit Δ_2 ;

4° la valeur relative de cet écart rapporté à la diffusion théorique.

Le choix de la molalité ($m = 1$) est évidemment arbitraire : les valeurs correspondantes de Δ_1 ne permettent pas, en général, de caractériser l'écart à la solution idéale. Dans certains cas, la valeur relative de l'écart Δ_1 entre la diffusion théorique et « idéale » varie énormément avec la molalité. Pour les sulfates de Zn, de Cd... par

exemple, si ces écarts étaient mesurés au voisinage de la molalité correspondant au minimum de $\gamma_{\pm}$, on trouverait que du point de vue théorique ces sulfates se rapprochent des électrolytes de la première catégorie, dont la diffusion théorique diffère peu de la valeur idéale dans un grand intervalle de concentration, comme par exemple KI. Cependant, aux faibles molalités, où la courbe théorique reste linéaire, la valeur *relative* de l'écart Δ_1, qui reste constante donne une idée de l' « anomalie », du point de vue théorique, de ces solutions : c'est cette valeur, qui diffère parfois très peu de Δ_1 pour $m = 1$, qui figure dans le tableau II.

Pour les solutés marqués d'un astérisque, lourds ou peu solubles, les valeurs numériques du tableau correspondent à la molalité $m = 0,5$.

Eu égard à la part d'arbitraire du choix de ces nombres, on peut conclure de l'étude de ce tableau que les moyennes des écarts relatifs $\Delta_1/y_{(\text{idéal})}$ et $\Delta_2/y_{(\text{théor.})}$ augmentent quand on passe du premier groupe au deuxième, puis au troisième.

On peut en conclure que la diffusion expérimentale s'écarte d'autant plus de la diffusion théorique que la diffusion théorique diffère de la diffusion idéale.

III. Influence des petits cations fortement chargés. — On est ainsi amené à expliquer la différence Δ_2 des valeurs expérimentales et théoriques par les mêmes hypothèses qui rendent compte de l'écart Δ_1 des valeurs théoriques et idéales.

Or cet écart Δ_1 est dû :

1° dans le cas des sulfates de Zn, de Cd,..., à la faible valeur de $\gamma_{\pm}$ dès que la molarité atteint 0,1 ;

2° pour les chlorures de Ca, Mg, à la rapide augmentation de $\gamma_{\pm}$ au delà de la valeur minimum.

L'activité moyenne des sulfates de Cu, Zn, Cd,..., a fait l'objet d'une étude très complète de Mlle Quintin [1], qui se proposait de vérifier la théorie de Debye et Hückel sur des sels de type de valence 2-2 où les attractions électrostatiques sont particulièrement élevées [2]. Elle a trouvé que dans le domaine des molalités comprises entre 0,5 et 0,01, la théorie de Debye s'appliquait à tous ces électrolytes à moins de 10 o/o près. Ainsi, la rapide diminution de $\gamma_{\pm}$ jusqu'à $m = 0,1$ est liée à l'action électrostatique de *ces cations de faible diamètre et fortement chargés* (elle se retrouve avec les nitrates et les chlorures).

[1] Activité et interaction ionique. *Actualités scientifiques et industrielles*, Hermann, 1935, **309** et **310**.

[2] Nous avons déjà signalé que les courbes de variations de $\gamma^{\pm}$ avec m sont presque identiques pour les sulfates de Zn, Cd, Mn, Cu.

La rapide augmentation de $\gamma_{\pm}$ au delà du minimum est caractéris-
que des halogénures qui cristallisent avec 6 molécules d'eau. Bernal
Fowler (1) ont montré qu'en solution les cations bivalents suivants
nt fortement hydratés, dans l'ordre décroissant $Mg^{++} > Ca^{++}$
$> Sr^{++} > Ba^{++}$ ($BaCl_2$ cristallise avec seulement 2 molécules d'eau).
l'on pose alors que le soluté forme une combinaison avec une
action importante du solvant, on est amené à distinguer les molé-
ules d'eau liées aux ions de celles qui jouent le rôle de solvant et
doit envisager dans le cas des solutions moyennement concen-
ées ($m > 1$) une molalité *vraie* beaucoup plus forte que la molalité
éorique : l'augmentation de $\gamma_{\pm}$ au delà du minimum qu'on observe
our tous les halogénures se trouve exaltée pour les chlorures de Mg
de Ca. On peut résumer cette discussion en remarquant que quel
ue soit le mécanisme qui provoque les écarts à la solution idéale,
es solutions de la 2e et 3e catégorie, on trouve que *la diffusion
xpérimentale est beaucoup plus faible que la diffusion théorique
haque fois qu'il y a des cations petits fortement chargés* (on peut
ailleurs remarquer que les sels de la 3e catégorie comme les halo-
énures de la 2e catégorie, cristallisent avec de nombreuses molé-
ules d'eau).

Cette affinité des cations pour l'eau est à l'origine d'une périodicité,
un ordre, dans la distribution des ions en solutions moyennement
oncentrées : chaque cation tend à s'écarter des cations voisins pour
entourer du nombre maximum de molécules d'eau qu'il peut
tirer : si, au contraire, il existe peu d'affinité entre les ions (ou
olécules) du soluté et celles du solvant, les molécules du soluté se
partissent au hasard et la diffusion due aux fluctuations de concen-
ation est bien celle indiquée par la théorie où l'on suppose que les
oments induits dans deux volumes élémentaires voisins n'ont pas
e relation de phase. D'après Bernal et Fowler, cette régularité dans
distribution des cations fortement hydratés accentuerait la struc-
ure quasi cristalline de l'eau (2).

IV. Remarques sur $SO_4(NH_4)_2$ et sur CdI_2. — Pour deux élec-
rolytes que nous avons classés dans le 3e groupe, $SO_4(NH_4)_2$ et CdI_2,
interprétation des résultats théoriques et expérimentaux est plus
élicate.

Pour $SO_4(NH_4)_2$, la courbe de variation de $\gamma_{\pm}$ avec m ne rentre
ans aucune des 3 catégories ci-dessus : la valeur de $\gamma_{\pm}$ reste relati-
ement élevée aux molalités moyennes, mais on observe une diminu-
on rapide de $\gamma_{\pm}$ avec m, qui ne laisse pas prévoir de minimum

(1) *J. Chem. Phys.*, 1931, 1, 515.
(2) *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 516.

pour $\gamma_{\pm}$. Il s'ensuit, pour $d(\log \gamma_{\pm})/d(\log m)$, une valeur négative comparable à celle des sulfates de cations petits et fortement chargés (SO_4Zn par exemple) et une courbe théorique tout entière au-dessus de la courbe idéale (fig. 23). Par contre, la courbe expérimentale diffère peu de la courbe idéale. Mais ici il n'y a pas de petits cations fortement chargés pour expliquer la grande différence des diffusions théorique et expérimentale. On peut cependant admettre qu'au point de vue de la diffusion, les gros ions SO_4^{--} et NH_4^+, non hydratés, se comportent comme dans une solution idéale et que la cause de la diminution rapide de $\gamma_{\pm}$ aux molalités moyennes, qui reste à déterminer, n'agit pas sur la répartition désordonnée des ions dans la solution.

Pour CdI_2, malgré la présence des ions Cd^{++} petits et fortement chargés, la courbe expérimentale s'écarte peu de la courbe théorique (fig. 29). Mais on sait que dans les solutions aqueuses de CdI_2 une partie des atomes de Cd se trouve à l'état d'ions complexes CdI_4^{--} dont on peut observer les raies Raman [1] : en ajoutant un iodure alcalin, on augmente d'ailleurs considérablement la proportion des ions complexes. Enfin, l'iodure de cadmium cristallise sans molécule d'eau. On peut donc penser que dans les solutions aqueuses de CdI_2 l'affinité des ions Cd^{++} pour les ions I^- l'emporte sur l'affinité pour l'eau et qu'il ne faut pas attendre la diminution de l'intensité diffusée qu'aurait provoquée l'organisation des ions Cd^{++} dans l'eau, comme elle existe dans SO_4Cd.

V. Généralisation de la notion de « bon » et « mauvais » solvant : étude des solutions de saccharose. — Mais on retrouve cette distinction entre « bon » et « mauvais » solvant qui laisse prévoir une diminution de l'intensité diffusée par les premiers, pour d'autres solutés que les électrolytes et pour d'autres solvants que l'eau.

L'étude de la diffusion des solutions de polystyrènes dans les mélanges de benzène (bon solvant) et de méthanol (précipitant) par Debye et ses collaborateurs, montre que pour une même concentration, le quotient $R - R_0/H$ augmente avec le titre en méthanol [2].

[1] Mlle Delwaulle, F. François et J. Wiemann. *C. R.*, 1939, **208**, 184.

[2] Si l'on veut comparer les intensités diffusées par un même soluté dans des solvants différents, il faut porter en ordonnées $R - R_0/H$ car le terme H varie d'un solvant à l'autre comme $(\mu - \mu_0)^2/c^2$, μ_0 indice du solvant Si l'on veut comparer plusieurs solutés il faut éliminer la masse moléculaire en portant en abscisse la molalité m (ou la molarité $10^3c/M$) et en ordonnée $10^3(R - R_0)/M^2H$. Dans le cas des électrolytes, nous avons porté en ordonnée $10^3\nu(R - R_0)/M^2H$ pour comparer des solutés donnant par dissociation des nombres ν d'ions différents. Dans une note aux

Seul le mélange à 22,5 o/o de méthanol conduit à une diffusion proportionnelle à la concentration et en supposant une telle solution idéale, ces auteurs en ont déduit la masse moléculaire du haut polymère (fig. 30).

Nous avons mesuré les intensités diffusées par les solutions de saccharose dans l'eau et dans les mélanges eau-éthanol. Sur les courbes de la figure 31 nous avons reporté les valeurs expérimen-

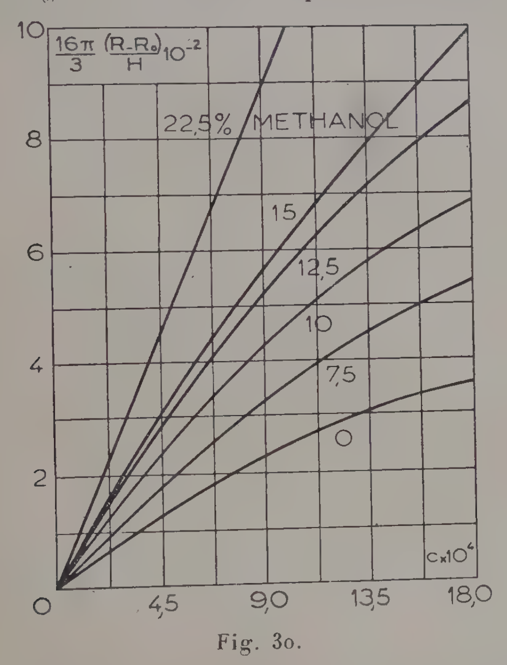


Fig. 30.

tales de $(R - R_0)/H$ en fonction de c. La solution « idéale » conduirait à la droite en pointillé. Pour des concentrations inférieures à 0,20 le coefficient osmotique des solutions de saccharose dans l'eau pure est lié à la concentration c par la relation [1] :

$$\Phi = 1 + 0{,}26c$$

et l'on vérifie que la courbe théorique :

$$(R - R_0)/H = Mc \Big/ \frac{d(\Phi c)}{dc} = Mc/1 + 0{,}52c$$

diffère peu de la courbe idéale $(R - R_0)/H = Mc$ (avec $M = 342$).

Comptes Rendus, 1950, **203**, 2275, nous avions porté en abscisse le nombre d'ions gramme par litre $10^3 \nu c/M$ et en ordonnée $10^3 \nu^2 (R - R_0)/M^2 H$.

(1) Harned et Owen. *Loc. cit.*, 289.

La courbe expérimentale (A) relative à la solution aqueuse qui reste très au-dessous de la courbe théorique (pour $c = 0,10$ l'écart Δ_2 des valeurs expérimentales et théoriques atteint 30 o/o) n'est d'ailleurs pas tangente à l'origine à la droite idéale : la masse moléculaire expérimentale, 207, est bien inférieure à la masse moléculaire théorique 342 ([1]).

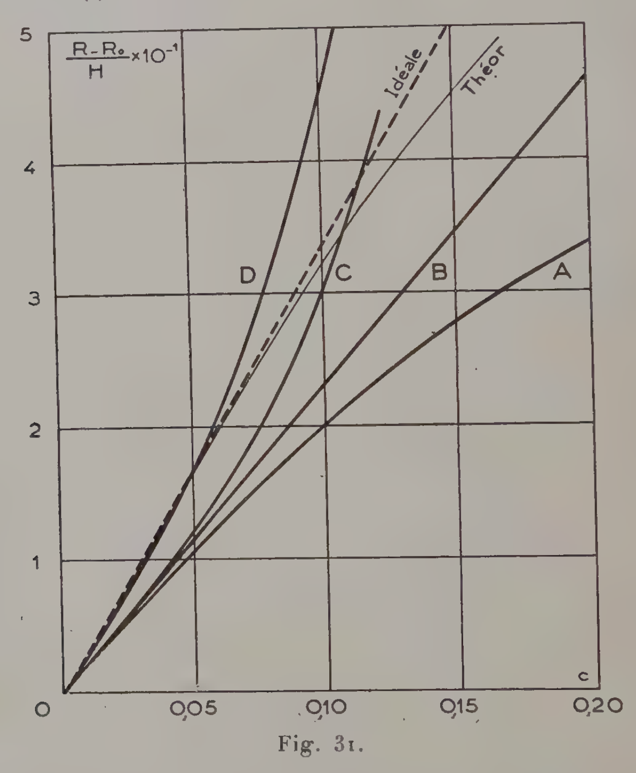


Fig. 31.

Si l'on prend pour solvant un mélange à volumes égaux d'eau et d'éthanol, la courbe expérimentale est sensiblement une droite dont le coefficient angulaire est égal aux 2/3 de celui de la courbe idéale ($M_{exp.} = 230$). Avec 2 volumes d'éthanol pour 1 volume d'eau (courbe C) on dépasse la diffusion idéale dès que c atteint la

([1]) Ces mesures infirment celles de Mc Cartney, cité par Debye (*J. of phys. and coll. chem.*, 1945, **51**, 18), qui place les points expérimentaux relatifs à 5 concentrations comprises entre 0 et 0,5 sur la courbe théorique calculée à partir des mesures de pression osmotique et en déduit la valeur légèrement trop forte 380 (au lieu de 342) de la masse moléculaire.

valeur 0,12. Enfin, avec 5 parties d'alcool pour 1 partie d'eau, la diffusion expérimentale (courbe D) dépasse la valeur idéale pour $c = 0{,}06$.

L'eau pure est un bon solvant pour le sucre dont les oxhydriles retiennent de nombreuses molécules d'eau par liaison hydrogène ; dans l'eau pure, les molécules de sucre, comme des ions fortement hydratés, se disposent avec une certaine régularité. Si l'on ajoute de l'alcool, les amas constitués par une molécule de sucre et son cortège de molécules d'eau tendent à se distribuer au hasard ; puis la quantité d'eau devenant insuffisante, ces amas perdent de leur régularité de volume et la répartition des molécules de sucre tend vers le désordre, ce qui a pour effet d'augmenter la diffusion. L'accroissement rapide de $(R - R_0)/H$ avec c pour des solvants pauvres en eau est dû sans doute à la formation de « globules » d'eau sucrée dans l'alcool avant que ne se produise la précipitation [1].

VI. Détermination de la masse moléculaire. — La relation :

$$R_c = R - R_0 = HcM \Big/ \frac{d(\Phi c)}{dc}$$

permet de déduire la masse moléculaire M du coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe $R - R_0 = f(c)$. Quand c tend vers zéro, le coefficient osmotique Φ du solvant tend vers 1 et $\frac{d(\Phi c)}{dc}$ tend vers 1. On doit donc trouver la même tangente à l'origine pour une solution étendue et pour une solution idéale.

Mais les mesures de diffusion devenant peu précises aux faibles molarités, on en déduit que la détermination de M ne deviendra possible :

1° que si la courbe théorique ne s'écarte que lentement de la courbe idéale (bissectrice) ;

2° que si la courbe expérimentale s'écarte lentement de la courbe théorique.

Ces deux conditions sont réalisées simultanément pour les halogénures de gros ions (ammonium, potassium, baryum) de la première catégorie. Pour ces corps, la précision des mesures au voisinage de $c = 0$ augmente avec la masse moléculaire (en particulier, on trouve d'excellents résultats avec les iodures), car à concentration

(1) L'étude des solutions saturées sort du programme des recherches que nous exposons ici. Comme dans l'étude des mélanges binaires au voisinage de la température de miscibilité complète, la dissymétrie des diffusions avant et arrière conduirait à un ordre de grandeur pour les dimensions de ces « globules ».

égale, l'intensité de la diffusion d'une solution idéale augmente avec M. On peut donc prolonger, avec plus de certitude, la courbe expérimentale du côté des faibles concentrations. Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe $R - R_0 = f(c)$

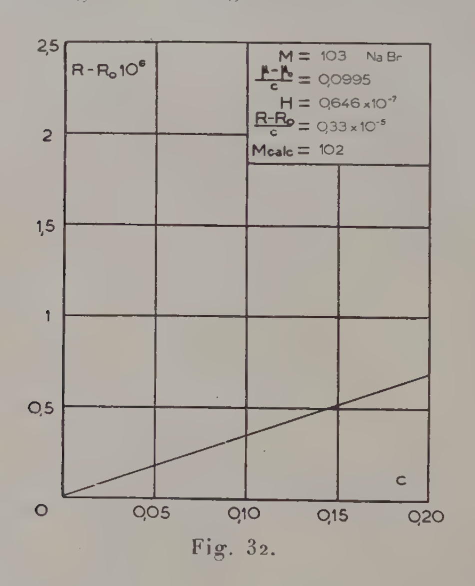


Fig. 32.

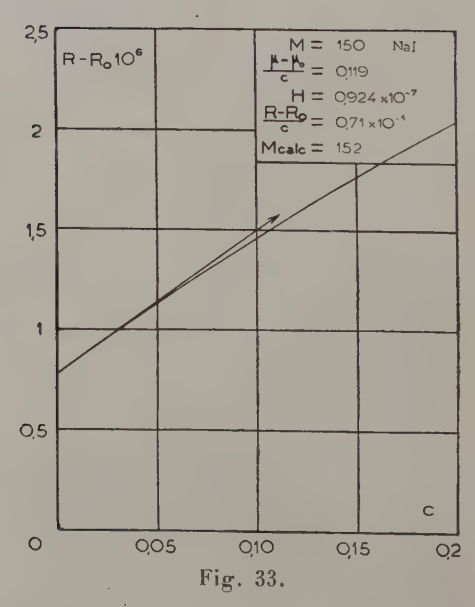


Fig. 33.

conduit à des valeurs de MH, donc de M, en bon accord avec la masse moléculaire du soluté. Au contraire, dans le cas des sulfates de Zn, d'Al, de Mn, ou de CdI_2, cette méthode graphique conduit à des valeurs de M beaucoup trop fortes. Avec les solutions de $CaCl_2$,

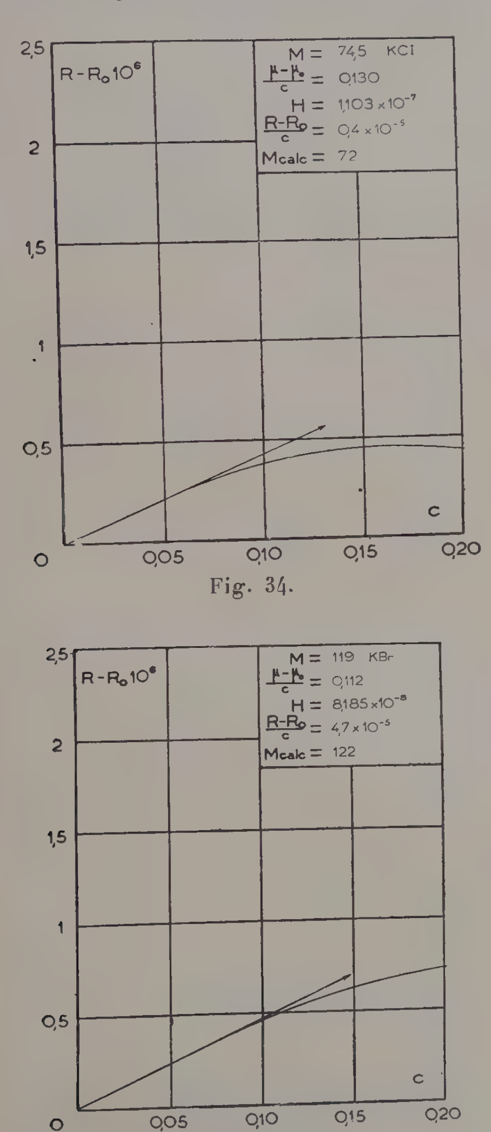


Fig. 34.

Fig. 35.

$MgCl_2$, la courbure au voisinage de l'origine est trop marquée pour qu'on puisse en tirer une valeur précise de M.

Nous n'avons reproduit ici (fig. 32 à 43) que les courbes $R - R_0 = f(c)$ qui nous ont conduit à une détermination excellente

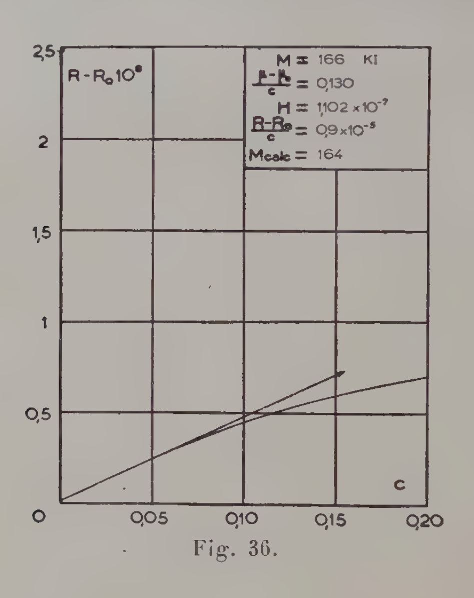


Fig. 36.

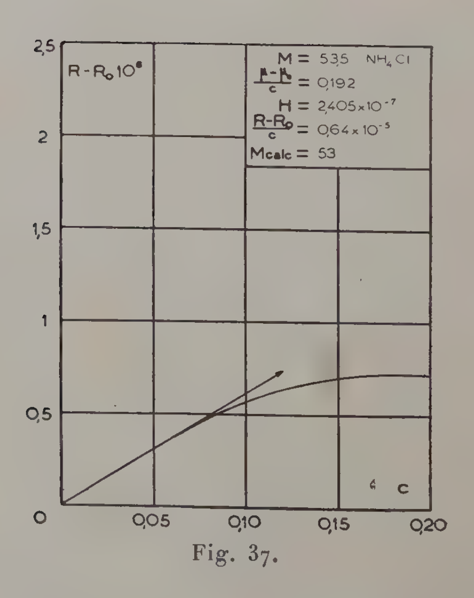


Fig. 37.

de M. La concordance des courbes expérimentale et idéale pour $SO_4(NH_4)_2$, qui conduit à une excellente valeur pour M n'est qu'accidentelle : pour les faibles concentrations, l'écart entre les courbes théoriques et expérimentales compense sensiblement l'écart de signe contraire des courbes théorique et idéale.

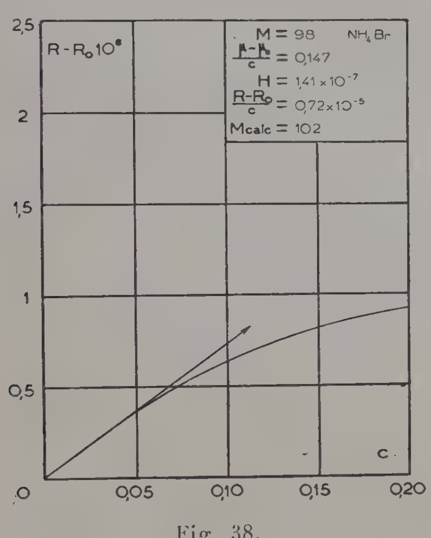


Fig. 38.

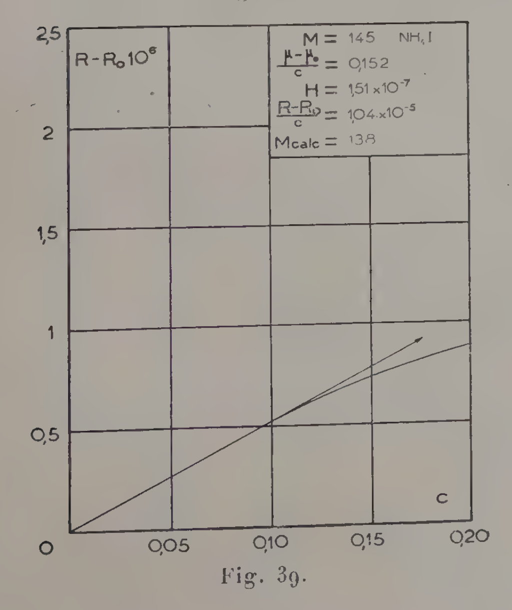


Fig. 39.

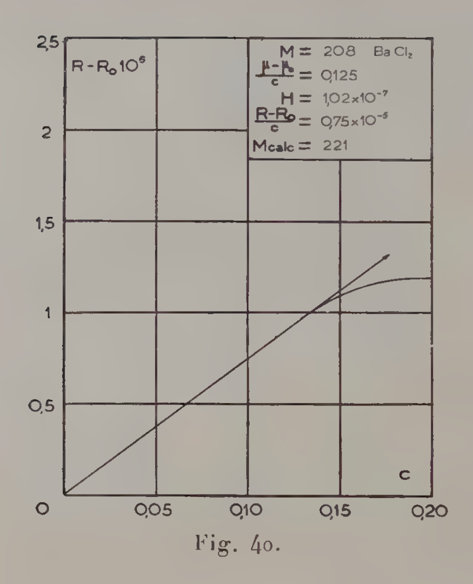

R - R₀ 10⁵
M = 208 Ba Cl₂
μ-μ₀/c = 0,125
H = 1,02×10⁻⁷
R-R₀/c = 0,75×10⁻⁵
Mcalc = 221
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,05
0,10
0,15
0,20
c

Fig. 40.

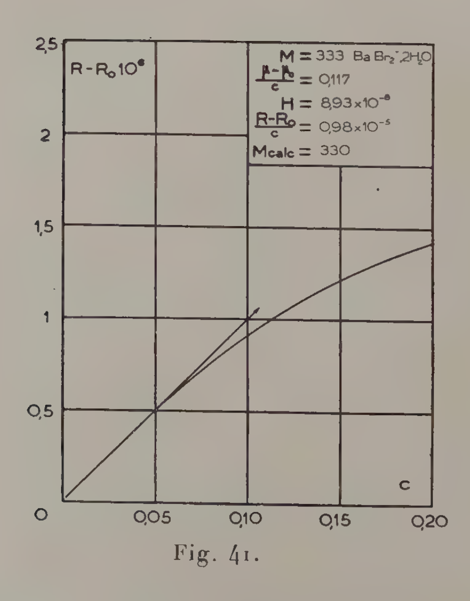

R - R₀ 10⁵
M = 333 Ba Br₂ 2H₂O
μ-μ₀/c = 0,117
H = 8,93×10⁻⁸
R-R₀/c = 0,98×10⁻⁵
Mcalc = 330
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,05
0,10
0,15
0,20
c

Fig. 41.

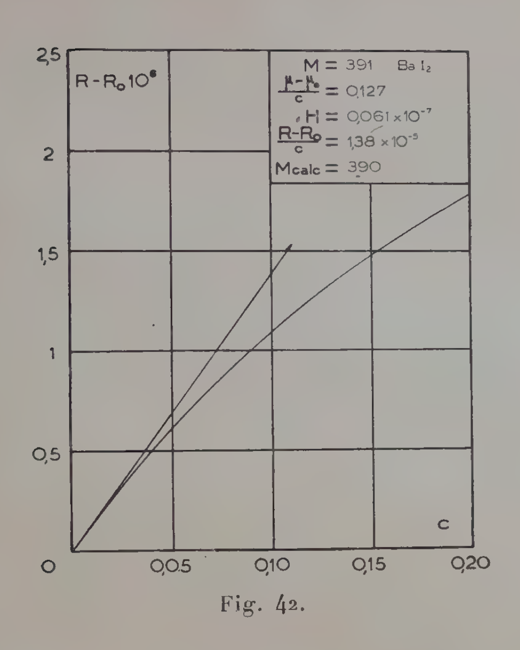

R - R₀ 10⁶
M = 391 Ba I₂
(μ-μ₀)/c = 0,127
H = 0,061 × 10⁻⁷
(R-R₀)/c = 1,38 × 10⁻⁵
Mcalc = 390
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,05
0,10
0,15
0,20
c

Fig. 42.

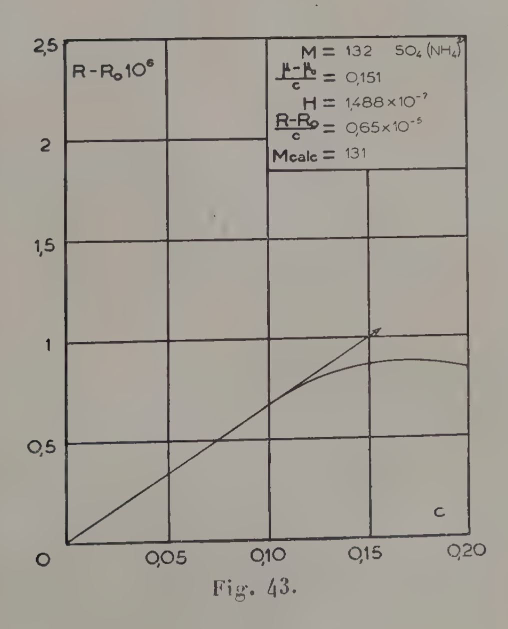

R - R₀ 10⁶
M = 132 SO₄ (NH₄)₂
(μ-μ₀)/c = 0,151
H = 1,488 × 10⁻⁷
(R-R₀)/c = 0,65 × 10⁻⁵
Mcalc = 131
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0,05
0,10
0,15
0,20
c

Fig. 43.

RÉSUMÉ

Ce mémoire est une étude théorique et expérimentale de la diffusion moléculaire de la lumière (effet Rayleigh) par les solutions étendues d'électrolytes forts.

I. — Les fluctuations de concentrations des ions de même signe restant négligeables devant celles de l'ensemble des ions issus d'une même molécule, le calcul de la constante de Lord Rayleigh relative aux fluctuations de concentration se ramène à celui d'un mélange binaire. On peut donc appliquer la formule générale d'Einstein ou, dans le cas des solutions étendues, la formule simplifiée de Debye. Nous avons adopté cette formule au cas des électrolytes en y introduisant le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ des ions dont on connaît par ailleurs d'excellentes et nombreuses mesures.

II. — Au point de vue expérimental, nous avons successivement mis au point deux montages de mesures relatives de la constante de Lord Rayleigh, l'un visuel, l'autre photoélectrique.

Vingt-quatre électrolytes ont été étudiés à différentes concentrations.

III. — De la comparaison des diffusions idéale, théorique et expérimentale, nous avons déduit :

1° que suivant l'allure de la variation du coefficient d'activité $\gamma_{\pm}$ avec la concentration, la diffusion théorique pourrait être plus forte ou plus faible que la diffusion idéale ;

2° que la diffusion expérimentale est toujours plus faible que la diffusion théorique et que cet écart s'accentue quand la concentration augmente ;

3° que la valeur relative de cet écart entre la théorie et l'expérience est importante lorsque, soit aux faibles concentrations (SO_4Zn), soit aux concentrations moyennes ($MgCl_2$), la diffusion théorique s'écarte franchement de la diffusion idéale.

Ces écarts sont caractéristiques des ions petits et fortement chargés, qui présentent une grande affinité pour le solvant. On peut étendre la notion d'affinité aux solutés non électrolytes et nous avons retrouvé des variations d'intensité diffusée analogues dans les solutions de sucre dans les mélanges eau-alcool.

Pour les électrolytes isotropes dont la diffusion expérimentale ne s'écarte que lentement de la diffusion idéale à mesure que la concentration augmente, le coefficient angulaire de la tangente à l'origine à la courbe $R - R_0 = f(c)$ se confond avec celui de la droite idéale $R - R_0 = HMc$ et conduit à une bonne valeur de M.

Travail effectué au Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.
Directeur : Professeur A. Rousset.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES DÉPOTS MÉTALLIQUES TRÈS MINCES OBTENUS PAR ÉVAPORATION THERMIQUE [1]

Par Nicolas MOSTOVETCH

SOMMAIRE. — Ce travail est relatif à la conductibilité électrique des couches très minces (d'une épaisseur inférieure à 100 Å) déposées sur des supports en verre, quartz et mica et constituées des métaux suivants : W, Ta, Mo, Rh, Pt, Fe, Ni, Cu, Au, Ag et Al. Les premiers modèles de ces dépôts ont été obtenus par évaporation thermique dans un vide dynamique d'une cloche en communication avec une pompe Holweck ou une pompe à diffusion d'huile de grand débit (300 l./sec.). Les deuxième et troisième modèles ont été réalisés dans un très bon vide statique à l'intérieur d'ampoules très bien dégazées, en communication avec un dispositif de pompage entièrement en verre dégazable dans sa partie supérieure dans un four-cloche électrique. Ce dernier montage permettait de réaliser un vide de 10^{-8} torr. Les dépôts des deux derniers modèles pouvaient n'être jamais mis en contact avec l'air.

On a observé plusieurs phénomènes dont les plus importants sont les suivants :

1° Action des gaz adsorbés sur la conduction : cette action peut être réversible ou irréversible et provoque la décroissance de la résistance des dépôts.

2° Variation exponentielle de la résistance des dépôts avec la température ; apparition d'une énergie d'activation de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes d'électron-volt.

3° L'effet des champs électriques appliqués. On a trouvé des variations

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Paris le 3 mars 1951.

linéaires de log R avec la racine carrée du champ appliqué (aux champs de valeur moyenne). Quelques interprétations des phénomènes observés ont été proposées. Les fortes variations irréversibles de certains dépôts doivent être dues, conformément aux explications existantes, à la mobilité des atomes évaporés et au fait que ces films sont instables au point de vue thermodynamique et évoluent vers l'état stable.

Un mécanisme de la conduction analogue à celui des semi-conducteurs permet d'expliquer les phénomènes observés, sauf l'effet de potentiel qui est probablement lié à la discontinuité du film. Cette discontinuité toujours à l'échelle microscopique ou submicroscopique est à l'origine des barrières de potentiel entre les grains. Ces barrières sont abaissées par l'action des champs électriques (effet Schottky). Enfin on donne un essai d'explication des phénomènes observés en évaluant le courant qui traverse ces barrières.

INTRODUCTION [1]

L'étude des dépôts extrêmement minces présente un grand intérêt théorique quand l'épaisseur s'approche des dimensions atomiques. Les études des propriétés électriques et optiques des films minces ont une origine très ancienne qu'on peut faire remonter jusqu'à Faraday, mais, malgré des recherches soignées, les résultats sont incertains et souvent contradictoires.

Comme on le sait, Joliot (2), Féry (3), Colombani (4) ont publié en France d'importants travaux sur les propriétés électriques des couches minces, mais ces auteurs étudient généralement les films relativement épais et seulement certains d'entre eux ont étudié occasionnellement des pellicules plus minces dénommées souvent « anormales ».

Ce travail est consacré à l'étude des dépôts extrêmement minces dont l'épaiseur varie autour de quelques dizaines d'angströms (1).

Avant nos recherches, on savait que la résistivité des pellicules métalliques est plus grande que celle du métal massif. On savait aussi que le coefficient de température de leur résistance est positif, mais plus faible que celui du métal massif, puis tend vers zéro et change même de signe à mesure que l'épaisseur diminue.

On supposait que les dépôts très minces pouvaient avoir une structure amorphe (4, 5, 6, 7), mais on n'avait pas fait une étude systématique de leurs propriétés et particulièrement de leurs propriétés

[1] Quelques résultats isolés du présent travail ont été déjà décrits : voir réf. 70, et suivantes.

semi-conductrices. Un désaccord complet régnait au sujet de ces dernières propriétés : on supposait qu'elles pouvaient être dues soit à une action des gaz (oxydation), soit à une structure particulière des dépôts. La question a été principalement éclairée par les travaux de De Boer et Kraak (8) d'une part et par ceux de Suhrmann et ses collaborateurs d'autre part (9), (10). Ces auteurs ont confirmé l'existence du coefficient de température négatif du dépôt très mince et, en outre, ils ont montré que la résistance de ces dépôts varie d'une façon exponentielle avec la température. Toutefois, leur étude n'était pas complète et on pouvait se demander (11, 12) si leurs résultats n'étaient pas dus à une simple oxydation de dépôts très minces, étant donné qu'ils avaient utilisé des métaux facilement oxydables (Mo, Fe) et évidemment de nouvelles recherches s'imposaient.

Le but principal de ce travail est la compréhension du mécanisme de la conduction électrique aux très faibles épaisseurs des films métalliques en relation avec leur structure.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

§ 1er. **Divers modèles de dépôts**. — Les dépôts sont faits dans le meilleur vide possible, sur un support en verre, quartz ou mica, bien propre et convenablement dégazé ; ils sont compris entre deux électrodes platinées, leur surface est généralement faible afin d'obtenir une meilleure uniformité. Pour obtenir un dépôt limité, on évapore à travers un cache. Nous avons réalisé trois modèles de dépôts :

1er modèle. — Il a été fait dans le vide dynamique d'une cloche en communication avec une pompe Holweck ou avec des pompes à diffusion ; le vide était compris entre 10^{-4} et 10^{-6} mm. Hg. Sur la tige en verre ou en quartz de 3 à 5 mm. de diamètre, une bande étroite de métal (1 mm. de largeur maximum) déposée entre les électrodes forme la résistance à étudier (A, fig. 1). On la conserve dans une petite enveloppe vidée. A cause de l'exposition nécessaire à l'air, seuls les métaux nobles Pt, Rh et Au ont pu être étudiés par ce procédé.

2e modèle. — Un grand nombre d'autres dépôts sont réalisés directement dans les ampoules dégazées dans les meilleures conditions de vide possibles, ils peuvent n'être jamais en contact avec l'air (fig. 1). Ce modèle convient très bien pour les études des métaux

qui s'oxydent plus facilement à l'air. On fait les dépôts sur la paroi intérieure de l'ampoule. On donne à travers le cache en mica la forme rectangulaire 5 mm. × 1 mm. au film à étudier (ampoule C, fig. 1) ou on fait un dépôt cylindrique autour du filament sans cache (ampoule B, fig. 1). Les caches destinés à protéger le support pendant le dégazage du filament sont en nickel ou en verre avec de petits morceaux de nickel enfermés ou non dans une chemise en verre. Le

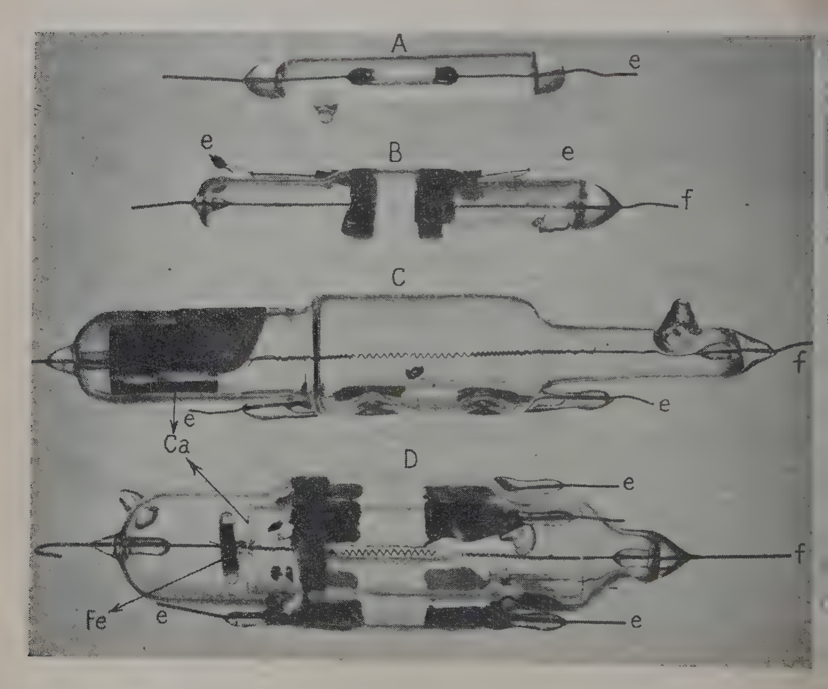


Fig. 1.

dégazage des caches se fait à haute fréquence dans une partie de l'ampoule prévue spécialement à cet effet, afin de ne pas salir le support. On déplace les caches avec un aimant.

3e modèle. — Pour l'étude du comportement du dépôt en fonction de son épaisseur, de la température des gaz adsorbés et de leur pression, nous avons utilisé de grandes ampoules avec de petits vases de Dewar raccordés par des tubes plus ou moins longs, les parois externes du tube intérieur servant de support (fig. 2). En général, les ampoules sont exécutées en verre « Moly » et l'usage des jonctions permet de réaliser des supports en verres différents ou en quartz. Des caches en mica, placés au bout du canal, donnent la forme voulue

aux films. Un platinage convenable, par réduction à chaud, assure, avec des fils très minces de Mo ou d'alliage spécial (dilver P), les amenées du courant de mesure. Le cache, en tôle de nickel très mince avec un petit cylindre également en nickel en dessous, permet la mesure assez exacte du temps d'évaporation et par suite le rapport des masses déposées sur le même support. On soulève le cache au moyen d'une bobine, qu'on place sur la partie supérieure de l'ampoule. De

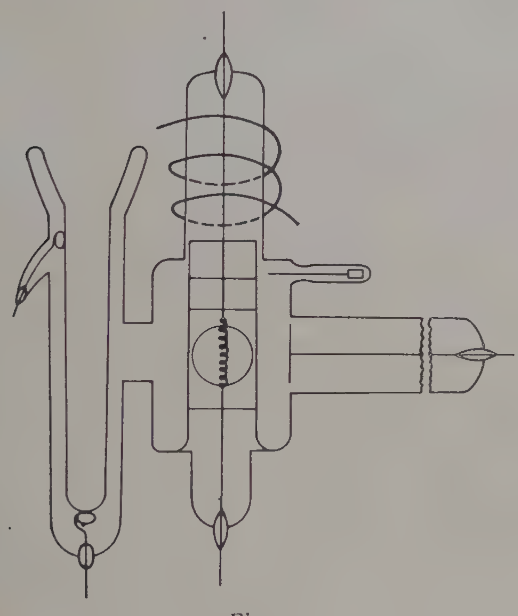


Fig. 2.

même, on peut réaliser de façon très commode la condensation ou l'étude des dépôts à diverses températures par le remplissage des petits vases-supports par des gaz liquéfiés ou par des liquides chauffés électriquement. Le vase-piège, rempli de H_2 liquide, améliore le vide de l'ampoule séparée déjà de la canalisation de pompage, par exemple au moment d'une nouvelle évaporation ou pendant des expériences sur l'adsorption des gaz. Nous avons aussi utilisé dans certaines ampoules des getters au baryum et nous avons soudé sur plusieurs ampoules des jauges à ionisation. Les mêmes ampoules nous servent à la mesure des masses superficielles (en g./cm^2) des dépôts. On remplace un vase-support par un canal plus large et plus long qui donne la possibilité d'introduire dans une ampoule, prête à être utilisée,

une rondelle de mica très mince, et de la glisser à distance voulue du filament d'évaporation (fig. 2). La nouvelle pesée du mica, à l'aide d'une microbalance, permet de calculer la masse superficielle du métal déposé sur le mica et ensuite connaissant le rapport des temps d'évaporation et appliquant la loi en $1/r^2$, on détermine la masse par unité de surface évaporée sur le support.

§ 2. **La mesure des résistances.** — La résistance des dépôts très minces étant très élevée, elle nécessite des méthodes appropriées et des montages très bien isolés et protégés contre toutes les fuites possibles. Pour les résistances des dépôts plus faibles que 10^{12} Ω nous avons utilisé un pont de Wheatstone électrostatique. L'électromètre à quadrants Beaudoin donnant sous 200 V sur l'aiguille une déviation de 1 mm. pour 0,35 mV sur une échelle placée à 1,5 m., nous a servi d'appareil de zéro. Les résistances étalons sélectionnées sur un grand nombre de résistances réalisées par nous pour différents usages du laboratoire présentent une stabilité satisfaisante. Leur valeur change au maximum de 2 o/o par an. Ce sont des couches très minces de platine déposées sur une tige en verre entre deux électrodes épaisses en platine et conservées dans les tubes vidés. Les étalons sont placés dans une boîte thermostatée à température ordinaire. Leurs valeurs sont 10^7, 10^9, 10^{10}, 6.10^{10} et 10^{11} Ω. Nous avons aussi des étalons bobinés de 10^4, 10^5, 2.10^6, 2.10^7 et 10^8 Ω. L'électromètre et les étalons se trouvent dans une boîte métallique mise à la terre et étanche à l'humidité.

Un contrôle des étalons est fait assez fréquemment. Pour les résistances supérieures à 10^{11} Ω, nous avons fait les mesures par rapport à un condensateur étalon de 100 cm.

Pour éliminer l'influence des courants parasites provenant des isolants, on mesure la résistance élevée sous deux potentiels opposés et on fait la moyenne des résultats obtenus. Le pont de Wheatstone alimenté respectivement sous 1 V ou sous 100 V permet de comparer avec une erreur relative de 1/30 (ou de 1/3 000) deux résistances dans le rapport de 1 à 100, et comme nous nous sommes astreints à n'opérer que dans un rapport beaucoup plus petit, la précision finale de nos mesures dépend surtout de la précision sur les valeurs des étalons et presque toujours trois chiffres et souvent quatre sont exacts dans nos mesures.

§ 3. **La formation des dépôts très minces.** — *a*) La propreté du support joue dans la formation des dépôts un rôle très important. On ne peut réaliser des dépôts stables qui se prêtent à une étude systématique que sur des supports propres et très bien dégazés. La résistance d'un dépôt formé sur un support sale qui n'est pas dégazé et dégraissé présente des variations continuelles de sa valeur ; elle est

donc très mal définie. L'état de la surface du support intervient certainement aussi mais d'après nos résultats ce n'est qu'un facteur de second ordre. Nous n'avons pas observé une différence systématique dans le comportement électrique des dépôts faits sur un support poli ou non, sauf la valeur de la résistance. Nous voulons souligner le fait que, même en disposant géométriquement tout à fait de la même façon des surfaces de qualités semblables autour d'un filament rectiligne et central, on trouve des écarts entre les valeurs de la résistance des dépôts, d'autant plus importants que le dépôt est plus mince et le métal moins réfractaire. Par contre, pour les dépôts très épais (pour lesquels $dR/dT > 0$), on trouve toujours des valeurs semblables des résistances.

Exemple. — Nous donnons ici les valeurs de résistances obtenues sur des supports fixés à un cylindre d'acier réalisé mécaniquement avec beaucoup de soin. Dans l'axe du cylindre on dispose une tige de W recouverte uniformément (par électrolyse ou par fusion) de Pt, Rh ou Au. On évapore le métal après dégazage du cylindre et des supports à travers des fentes identiques qui sont disposées régulièrement sur la surface du cylindre. On obtient les valeurs suivantes :

Métal	Valeurs de résistances en Ω						
Au	$1,5.10^3$	$1,5.10^3$	2.10^8	$4,5.10^6$	$3,6.10^3$	$1,5.11^{11}$	$2,6.10^2$
Pt	$2,3.10^{10}$	10^{11}	$6,3.10^{10}$	8.10^{11}	$8,3\ 10^8$	2.10^9	10^{10}
Rh	$8,5.10^{10}$	2.10^{11}	9.10^{11}	$6,7.10^{10}$	$9,5.10^{11}$	10^{12}	$1,7.10^{10}$
Pt	3.10^7	$8,6.10^6$	$1,8.10^6$	$3,9.10^6$	$3,3.10^6$	$2,1.10^7$	$5,5.10^7$

On voit que le rapport entre la valeur la plus petite et la plus grande est $5,8.10^8$ pour Au, 1 000 pour Pt, 59 pour Rh et 30 pour les dépôts de platine plus épais. Pour comparer le comportement des métaux réfractaires mais oxydables, nous avons utilisé de grandes ampoules avec trois vases-supports disposés symétriquement, et nous avons obtenu les valeurs suivantes pour les résistances de trois dépôts de W :

	A) supp. quartz	B) supp. pyrex	C) supp. Moly
1 évapor. . . .	$3,15.10^9$ Ω	$1,67.10^9$ Ω	$2,24.10^9$ Ω
2 évapor. . . .	$9,19.10^7$ »	$4,8\ .10^7$ »	$7,60.10^7$ »
3 évapor. . . .	$1,32.10^6$ »	$7,13.10^5$ »	$1,67.10^6$ »
4 évapor. . . .	$2,00.10^5$ »	$1,54.10^5$ »	$3,35.10^5$ »

D'après ce tableau, les valeurs des résistances des trois dépôts sont du même ordre de grandeur et même assez voisines. Mais si on réalise avec les mêmes ampoules trois dépôts de n'importe quel métal aux basses températures (les vases-supports remplis de gaz liquéfié), on retrouve, non seulement le même ordre de grandeur des résistances,

mais aussi fréquemment des valeurs très rapprochées. Dans une expérience nous avions pour trois dépôts de Pt sur verre « Moly » :

A	B	C	
$3{,}56 \cdot 10^6\ \Omega$	$3{,}1 \cdot 10^6\ \Omega$	$3{,}72 \cdot 10^6\ \Omega$	température de N_2 liq.
$4{,}51 \cdot 10^4\ \Omega$	$4{,}17 \cdot 10^4\ \Omega$	$4{,}02 \cdot 10^4\ \Omega$	réchauffé à temp. ordin.

Nous avons répété la même expérience avec une autre ampoule, dont le vase C seul était rempli de H_2 liquide et les vases A et B étaient remplis d'eau à 18° C; nous avons alors trouvé les résultats suivants : A : $4{,}90 \cdot 10^9\ \Omega$; B : $6{,}10 \cdot 10^9\ \Omega$; C : $3{,}47 \cdot 10^6\ \Omega$. On voit que les difficultés de l'étude des dépôts très minces en fonction de l'épaisseur sont beaucoup plus grandes que dans le cas des dépôts plus épais étudiés par divers auteurs.

Le comportement électrique du film dépend de beaucoup d'autres paramètres mal connus. Nous verrons par la suite qu'on peut réaliser avec la même masse superficielle de métal déposé des films dont le comportement électrique est différent. Pour que deux dépôts réalisés et conservés dans les mêmes conditions soient identiques, il faut qu'en plus d'une structure identique à épaisseur égale, la répartition des masses métalliques déposées soit la même. Et pour cette raison nos études portent surtout sur le comportement des dépôts réalisés sur une surface donnée en fonction des valeurs de leur résistance; celle-ci dépendant elle-même du métal, de la masse superficielle de celui-ci, ainsi que de sa distribution. Cette masse superficielle étant très faible (les dépôts sont très peu opaques) est très difficile à mesurer directement et nous avons choisi une méthode indirecte. Comme l'évaporation concerne une masse négligeable du filament, on peut admettre que la densité superficielle en grammes/centimètre carré des dépôts est proportionnelle au temps d'évaporation, si les conditions des projections restent les mêmes.

La simple mesure du temps donne déjà le rapport des masses sur le même support. La résistance du support était toujours supérieure à $10^{16}\ \Omega$ et cette résistance restait invariable dans les premiers moments d'évaporation et ce n'est qu'après un certain temps que l'on pouvait déceler la variation de cette résistance initiale; on a donc commencé la mesure systématique de la résistance à partir de $10^{13}\ \Omega$. Pour comparer les différents dépôts, on a introduit la résistivité superficielle représentant la résistance de 1 cm² du film métallique et définie par la relation :

$$\rho_\square = \frac{R \cdot l}{L}$$

où R est la résistance des dépôts, l et L sont respectivement sa largeur et sa longueur. Si nous considérons le rapport K des temps

nécessaires pour obtenir d'une part la résistivité superficielle $\rho_{\square} = 10^{13}\ \Omega$ (commencement de conductibilité mesurable de dépôt) et d'autre part une valeur arbitraire $\rho_{\square} = 10^{7}\ \Omega$, ce rapport caractérise le comportement ultérieur des dépôts (leur homogénéité). D'après les

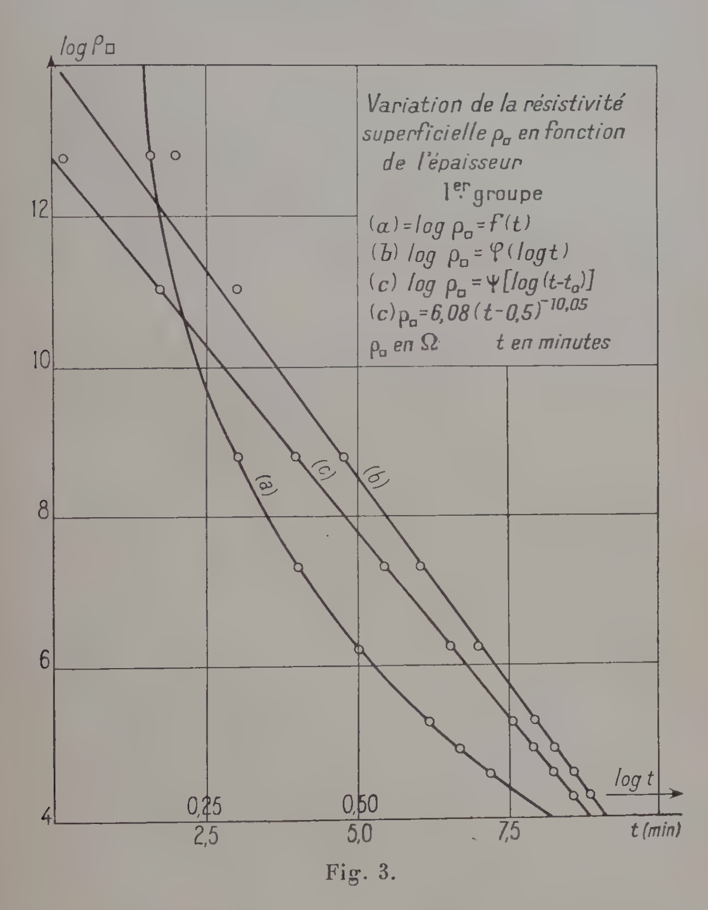


Fig. 3.

valeurs de ce rapport K et d'après leur comportement général décrit dans les paragraphes suivants, on peut diviser les films en trois groupes :

1er *groupe :* les métaux réfractaires W, Ta et, dans certaines conditions d'évaporation, Mo, Rh. Les valeurs de ce rapport K sont inférieures à 1/3.

2e *groupe :* ce sont les dépôts de Mo, Rh, Pt, Fe, Ni ; le rapport K est supérieur à 1/3 et inférieur à 2/3.

3e groupe : il est constitué par Cu, Au, Ag, Al et K est supérieur à 2/3.

Il arrive que les dépôts de nickel rentrent dans le 3e groupe et que les dépôts de Cu appartiennent au 2e groupe.

Les courbes des figures (3), (4), (5) représentent les variations de la résistivité superficielle des couches en fonction du temps d'évaporation (2e et 3e modèles de résistances).

Pour des conditions de projection invariables, la densité superficielle (épaisseur) est directement proportionnelle au temps d'évaporation et par suite ces courbes donnent aussi à une constante près la variation de $\rho_\square$ avec l'épaisseur des couches. Nous avons déterminé pour chacun des trois groupes la relation approximative reliant la résistivité $\rho_\square$ des dépôts en ohms avec le temps de projection en minutes ou secondes.

1er groupe :

$$\rho_\square = at^{-b} \quad \text{ou} \quad \rho_\square = a(t-\tau)^{-b} \quad \text{pour } t > t_0 \qquad (1)$$

t_0 est le temps où la première conductance apparaît ; τ est très petit par rapport au temps total d'évaporation.

2e groupe :

$$\rho_\square = a_1 e^{-b_1(t-t_1)} \quad \text{pour } t > t_1 > t_0 \qquad (2)$$

t_1 est le temps à partir duquel la courbe $\log \rho_\square = f(t)$ devient une droite.

3e groupe :

$$\rho_\square = a_2 e^{-b_2(t-t_2)^n} \quad \text{pour } t > t_2 > t_0 \qquad (3)$$

$n \geqslant 1$ et t_2 : moment à partir duquel la relation (3) devient valable.

Ces relations ont été vérifiées dans un grand nombre de cas, pour $\rho_\square$ compris entre 10^3 et 10^{14} Ω, les constantes a, a_1, a_2 et b, b_1, b_2 varient d'un cas à l'autre et dépendent de la vitesse de l'évaporation en g./cm^2.sec^{-1} et des conditions géométriques entre le filament et le support, mais l'allure générale des courbes ne change pas.

La résistance des dépôts du 1er groupe, étant assez vite décelable, diminue d'abord très vite et ensuite plus ou moins lentement. Pour une évaporation très accélérée, la partie inférieure de la courbe $\log \rho_\square = f(t)$ devient une droite comme pour les dépôts du 2e groupe.

Les résistances du 2e groupe sont moins vite décelables et, à partir seulement d'une valeur qui change d'un cas à l'autre (10^{12} Ω-10^9 Ω), sont exprimées par la formule indiquée. La formule (1) permet souvent d'interpréter la partie supérieure de la courbe. Dans certains cas et surtout pour les vitesses élevées d'évaporation, la courbe

$\log \rho_\square = f(t)$ n'est plus une droite dans sa partie inférieure, les variations de $\log \rho_\square$ deviennent plus rapides. Si on change la vitesse d'évaporation, la droite change de pente (courbe (c), fig. 4).

La conductance des dépôts du 3e groupe apparaît assez tard, c'est-

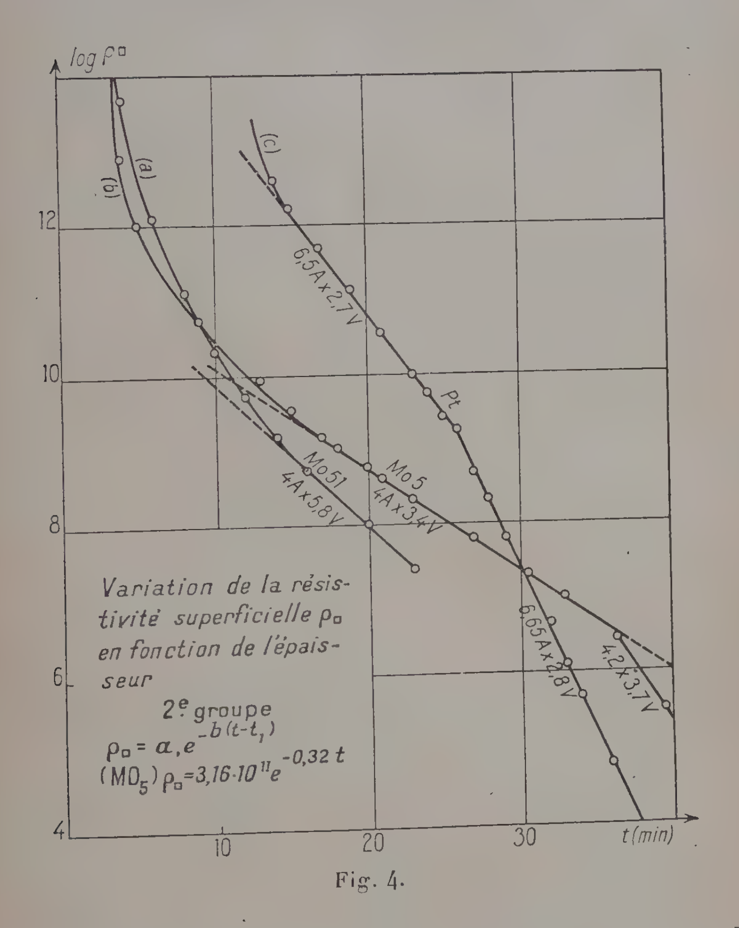


Fig. 4.

à-dire aux fortes épaisseurs et devient ensuite très grande dans des temps très courts d'évaporation. La résistance de ces dépôts est souvent exprimée par la relation (3) qui indique que la diminution de R est assez rapide à partir des temps t_2.

Pour $n = 1$, la formule (3) est identique à la formule (2), mais le coefficient b_2 est beaucoup plus grand que b_1 pour la même vitesse d'évaporation. Souvent n est égal à 2 et la courbe $\log \rho_\square = f(t)$ devient une parabole.

Nous avons remarqué que la présence de gaz neutre sous faible pression (0,001 = 0,1 mm. Hg) pendant l'évaporation favorise l'apparition de la conductibilité dans le cas des dépôts du 3e groupe. La conductance apparaît beaucoup plus vite. L'allure de la courbe $\log \rho_{\square} = f(t)$ est celle du 2e groupe. Pour les deux premiers groupes, au contraire, la présence du gaz exerce une action néfaste.

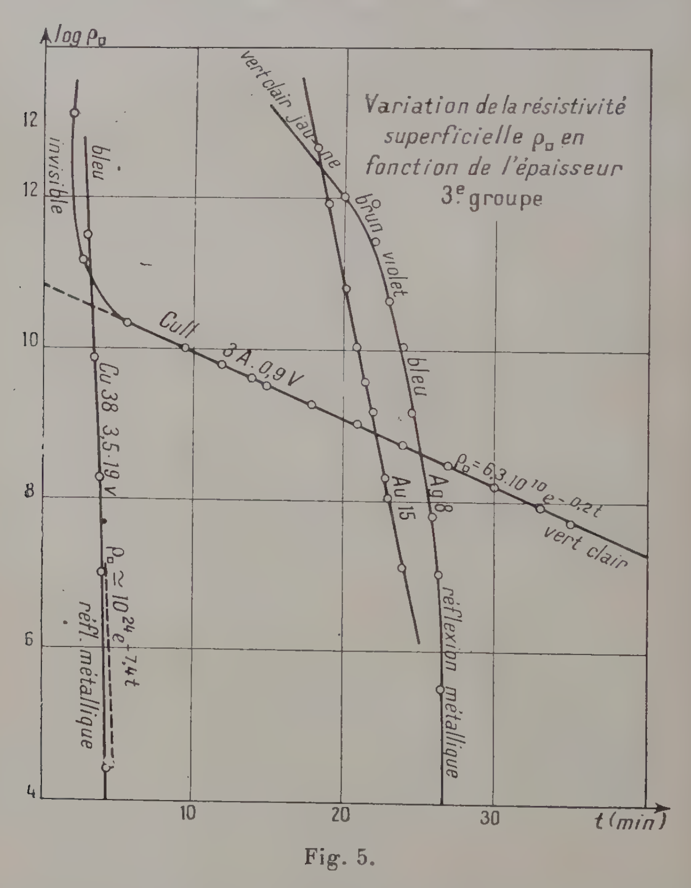


Fig. 5.

Les dépôts des deux premiers groupes sont déjà bons conducteurs aux densités superficielles non décelables à l'œil par transparence, tandis que les dépôts du 3e groupe sont décelables d'abord optiquement puis électriquement. Les dépôts de tous les métaux étudiés condensés aux basses températures (O_2 liquide et N_2 liquide) se forment de la même façon que ceux du 1er groupe aux températures ordinaires et la formule (1) peut être utilisée pour exprimer R

en fonction du temps d'évaporation. Mais les dépôts des métaux non réfractaires, réchauffés à la température ordinaire, présentent une variation irréversible de leurs résistances, d'autant plus grande que leur point de fusion est plus bas. Nous n'avons pas étudié systématiquement le comportement de ces dépôts condensés aux basses températures et nous renvoyons aux travaux de Suhrmann et de ses collaborateurs (9, 10, 13, 14).

Les couches, contenant à la fois un métal du 1er groupe et des métaux du 2e ou 3e groupe, forment un groupe qui prend une position intermédiaire. Nous avons réalisé des couches superposées (couches multiples) et des couches « alliage ». Les premières sont préparées par évaporation successive de métaux différents. Les dernières sont condensées à partir de la vapeur composée des différents métaux, évaporés en même temps. Pour la réalisation expérimentale de ces dépôts, nous utilisons les tubes du 2e modèle, mais de diamètre plus grand avec deux ou trois filaments séparés par une distance de quelques millimètres. Le filament de métal non réfractaire est protégé pendant l'évaporation du métal réfractaire par un tube en pyrex qu'on peut faire glisser à l'aide d'un aimant.

Voici quelques résultats : le métal du 3e groupe au point de fusion peu élevé, évaporé sur une couche même très peu dense de métal réfractaire (1er groupe), forme un dépôt qui présente une bonne conductance aux très faibles épaisseurs. Les épaisseurs sont comparables à celles des métaux réfractaires. Il faut dire aussi que les métaux très peu réfractaires, évaporés directement sur verre, ne permettent pas de réaliser sur les supports à température ordinaire des résistances d'une valeur donnée.

Les variations de la résistance sont très brusques ; les passages de l'infini à une valeur très faible, par exemple quelques dizaines d'ohms, s'effectuent dans des temps très courts. Le même métal évaporé sur une couche de quelques angströms de métal réfractaire peut donner toutes les valeurs désirables de la résistance.

Les dépôts « alliage » de deux métaux aux très faibles épaisseurs ressemblent plutôt au métal réfractaire, tandis que le métal à point de fusion peu élevé a une action prépondérante pour les fortes épaisseurs.

D'une façon générale, tous les dépôts effectués sur le mica présentent la première conductance plus tard que ceux effectués sur le verre.

Le moment t_0 de la première apparition d'une conductance décelable varie d'un cas à l'autre et dépend de nombreux paramètres, tels que la vitesse d'évaporation, la propreté et la nature du support, la température de celui-ci, les conditions de vide et surtout la nature du métal. Le temps t_0 varie en sens inverse de la température de fusion du métal déposé.

Nous ne pouvons pas donner les masses superficielles exactes pour lesquelles la conductance commence à être décelable par notre dispositif de mesure ($10^{-14}\,\Omega^{-1}$). Nous n'avons effectué des mesures de ces masses que pour Mo, Pt, Au et Ag ; ces mesures ont été faites indirectement par pesée et calcul.

Nous avons trouvé qu'il faut $4{,}5.10^{-7}$ g./cm² de Mo, $1{,}4.10^{-6}$ g./cm² de Pt, $3{,}8.10^{-6}$ g./cm² de Au et $4{,}7.10^{-6}$ g./cm² de Ag, pour qu'apparaisse une conductance décelable.

En prenant arbitrairement pour densités de ces couches les densités correspondantes des métaux massifs, nous calculons leur « épaisseur » : 4,4 Å, 6,5 Å, 19,7 Å et 44,8 Å. Si l'on admet que les distances interatomiques sont les mêmes dans les films métalliques que dans les réseaux des métaux massifs correspondants, on voit qu'il faut une couche atomique de Mo, deux couches atomiques de Pt, cinq couches atomiques de Au et onze couches atomiques de Ag pour qu'il y ait conduction électrique. Ces chiffres ne nous fournissent que l'ordre de grandeur, car nous savons qu'ils peuvent varier dans de grandes proportions.

Nous estimons même que, dans les conditions les plus favorables, les couches d'épaisseur moyenne inférieure au diamètre atomique peuvent permettre l'acheminement des électrons.

§ 4. **Stabilité des dépôts.** — Dans ce paragraphe, nous n'étudions que les variations isothermes de la résistance électrique des différents dépôts en fonction du temps. Ces isothermes $R = f(t)$ dépendent de plusieurs paramètres. Ce sont : la propreté et la nature du support, la nature du métal, l'épaisseur du dépôt, la température, la pression, le mode de formation, l'adsorption de la vapeur d'eau et des gaz, le traitement thermique subi et peut-être d'autres paramètres.

Nous allons étudier les variations de résistance des dépôts pour chaque paramètre pris séparément, les autres restant constants. Dans ce paragraphe il ne sera question que des dépôts non recuits.

a) *Propreté et nature du support.* — Un dépôt métallique fait sur un support propre et très bien dégazé montre une stabilité supérieure pour tous les métaux et pour chaque température de conservation. Nous avons réalisé des dépôts sur les supports recouverts d'une pellicule très mince d'huile de pompe ou de mercure (en travaillant sans piège à air liquide) : chaque dépôt accuse alors une instabilité énorme qui conduit très rapidement à la disparition de toute conduction électrique.

Le degré de poli des surfaces joue un rôle pratiquement insignifiant, ce qui est assez compréhensible, étant donné que le polissage mécanique ne peut pas modifier la topographie de la surface à l'échelle moléculaire.

b) *Nature du métal.* — Ici il faut distinguer les films métalliques

conservés sous vide ou en atmosphère inerte et ceux conservés dans l'air.

Pour les films conservés sous vide ce sont les métaux réfractaires du 1er groupe qui donnent la meilleure stabilité. Leur évolution, en

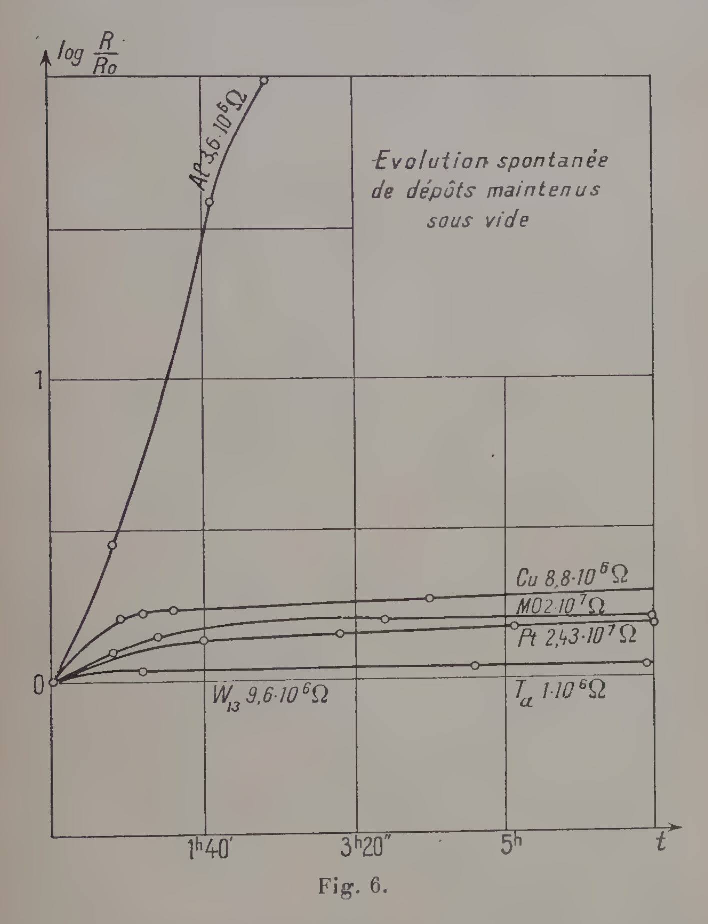


Fig. 6.

général une augmentation de la résistance du dépôt, ne dépasse pas quelques o/o dans les premières heures et en quelques mois elle cesse d'être mesurable.

Les résistances des dépôts du 2e groupe varient de quelques dizaines o/o au début (tout de suite après leur formation), puis se stabilisent avec le temps pour n'augmenter ensuite que de quelques o/o par an. Les films du 3e groupe montrent une évolution telle que, si des précautions spéciales (conservations aux basses tempé-

ratures) ne sont pas prises, la résistance des dépôts devient infinie dans un temps plus ou moins court (quelques heures à quelques mois, à température ordinaire). La figure 6 montre assez explicitement les différents comportements de ces trois groupes.

Dans chaque groupe on peut estimer qu'en première approximation la stabilité varie en sens inverse de la température de fusion des métaux. De plus, nous avons eu l'impression que, de deux métaux à points de fusion voisins, le dépôt le plus stable semble être le plus lourd, par exemple la stabilité des dépôts d'or est meilleure que celle de Ag et Cu.

Les dépôts du 1er groupe (W et Ta) exposés à l'air humide s'oxydent et leur résistance devient très grande dans un temps assez court.

Les dépôts de métaux oxydables appartenant aux 2e et 3e groupes évoluent dans l'air moins vite que ceux du 1er groupe, étant donné leur épaisseur relativement grande, mais leur résistance devient infinie dans un espace de temps plus long.

Ce sont seulement les dépôts des métaux précieux comme Pt, Rh et Au qui se conservent à l'air relativement bien, mais toutefois eux aussi accusent une évolution plus forte qui finalement conduit à un palier situé plus haut. L'air sec, surtout sous faible pression, exerce une action modérée et permet de conserver même les résistances du 1er groupe assez longtemps.

c) *Epaisseur des dépôts.* — Les variations de la résistance des dépôts en fonction du temps dépendent aussi de l'épaisseur : les dépôts très minces de quelques unités à quelques dizaines de couches atomiques présentent une augmentation spontanée de leur résistance, tandis que les dépôts de plusieurs dizaines ou centaines de couches atomiques diminuent au cours de leur évolution.

Les dépôts très minces, qui font l'objet de notre étude systématique, possèdent la meilleure stabilité pour des épaisseurs optima qui dépendent de la nature du métal. En préparant dans les mêmes conditions quatre résistances de différentes épaisseurs, on trouve le maximum de stabilité pour une valeur moyenne de la densité superficielle du dépôt. Les dépôts extrêmement minces et assez épais évoluent plus fortement. Nous n'avons pas les valeurs numériques de ces épaisseurs optima, mais nous pouvons donner la résistivité superficielle des résistances les plus stables, par exemple pour W et Ta $\rho_{\square}$ est compris entre 10^5 et 10^{10} Ω, pour le 2e groupe, entre 10^6 et 10^9 Ω.

Il est à noter que nous employons ici le mot « épaisseur » dans le sens de densité superficielle exprimée en grammes par centimètre carré.

d) *Température.* — Ici nous considérons simplement les isothermes $R = f(t)$, t étant le temps, pour différentes températures. Ces iso-

thermes sont pratiquement des droites parallèles à l'axe des temps pour les températures de l'oxygène liquide (— 183° C) ou de l'azote liquide (— 195°8 C) et pour les métaux des deux premiers groupes. Cependant les métaux du 3e groupe évoluent légèrement, mais une température encore plus basse supprimerait probablement toute évolution. Pour ces expériences, il faut choisir des dépôts conservés dans des ampoules très bien vidées, parce que l'adsorption de gaz aux basses températures fausserait complètement les résultats.

L'évolution croît pour chaque dépôt avec la température, mais en général nous n'avons pas trouvé les points de transformation observés par Féry pour le platine (3) et par Colombani pour le nickel (4). Cependant, nous avons observé dans certains cas, sur nos courbes de traitement thermique, l'apparition de légers coudes qui peuvent être assimilés aux seuils de transformation trouvés par ces auteurs.

e) *Pression.* — Le degré de stabilité est le même pour les dépôts conservés sous vide ou sous une faible pression de gaz neutre ou hydrogène. Aux fortes pressions, l'évolution de dépôts de Pt recuit s'accroît et, aux très fortes pressions de 1 000 kg./cm², elle est de quelques o/o par heure. Etant donné la difficulté de maintenir assez longtemps une pression élevée dans la bombe expérimentale, nous ne pouvons pas affirmer l'existence d'un palier de la courbe $R = f(t)$.

Bien entendu, dans ces expériences l'accroissement de la résistance du dépôt pourrait être aussi bien provoqué par d'autres causes : action chimique de l'oxygène qui se trouvait dans l'azote utilisé, humidité, adsorption d'impuretés, comme l'huile.

f) *Mode de formation.* — Nous avons aussi constaté que pour chaque métal existe une vitesse optima d'évaporation en g./cm². sec^{-1} qui assure la meilleure stabilité du dépôt.

L'évaporation explosive ou trop brusque donne des dépôts instables, sensibles aux champs électromagnétiques, tandis que l'évaporation très ralentie fournit des films très peu conducteurs qui ne se stabilisent qu'après traitement thermique approprié.

g) *Adsorption de la vapeur d'eau et des gaz.* — Nous pouvons confirmer l'opinion générale sur le rôle néfaste de la vapeur d'eau vis-à-vis de la formation et la conservation des dépôts métalliques minces. L'adsorption de vapeur d'eau fait presque toujours croître la résistance de ces dépôts. De plus, le film se polarise et accuse un accroissement considérable de la capacité répartie et par conséquent il se charge et se décharge comme condensateur en série avec une grande résistance ohmique.

L'action de l'adsorption d'autres gaz sera traitée dans les paragraphes suivants. Toutefois, on peut déjà dire que l'adsorption de gaz est une des causes essentielles des variations de la résistance.

i) *Traitement thermique.* — Le recuit accroît dans une grande mesure la stabilité en détruisant les endroits instables du film.

Nous avons utilisé généralement le recuit pour les résistances de notre premier modèle dans le but non seulement d'un vieillissement accéléré, mais encore d'un dégazage de l'enveloppe, du support et de la couche même, avant le scellement. Les figures 7 représentent les courbes dynamiques du traitement thermique pour quelques-uns de

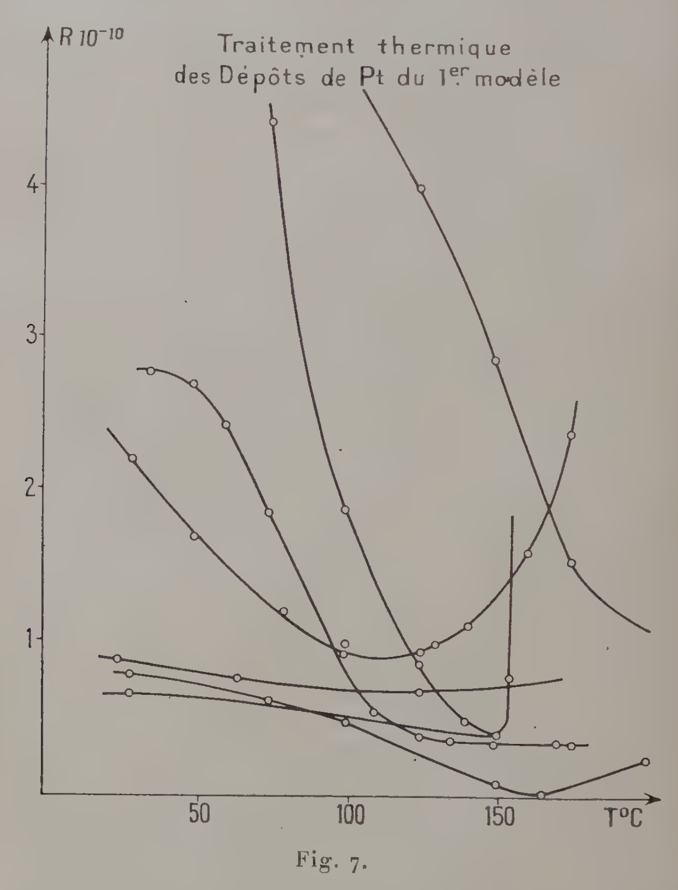


Fig. 7.

nos dépôts portés en peu de temps (1 heure environ) de la température ambiante à une température de 200° C. Ces courbes sont régulières et marquent dans l'intervalle de températures compris entre 100° et 200° C un minimum net. Cela s'explique par le fait que les résistances des dépôts ont un coefficient de température négatif et que l'évolution irréversible provoque en même temps une augmentation de leurs valeurs ; les dépôts chauffés accusent aussi une augmentation de leur résistance par suite de la désorption des gaz.

Le traitement thermique n'a que peu d'influence sur tous les dépôts du 1er groupe (W et Ta). Dans une série d'expériences, nous avons réalisé des dépôts très épais, pratiquement opaques, de ces métaux et produit un recuit jusqu'à la température de ramollissement du verre, mais nous n'avons pu faire diminuer ainsi leur résistance, comme c'est toujours le cas pour les autres métaux étudiés. La valeur des résistances oscillait, marquant en général une augmentation.

Il est intéressant de noter ici que le traitement thermique change la valeur de la résistance des dépôts, mais que souvent il n'affecte pas leur coefficient de température.

§ 5. Effets réversibles de l'adsorption des gaz sur la conductibilité électrique de dépôts métalliques. — Les variations réversibles de la résistance sous l'action des gaz concernent les dépôts préparés dans un très bon vide (10^{-6} à 10^{-8} mm. Hg). Ces variations ne sont purement réversibles qu'à condition que les pressions limites auxquelles sont soumis les dépôts (toujours conservés sous vide) ne dépassent pas 10^{-4} mm. Hg. Pour une pression supérieure, il apparaît un autre phénomène d'adsorption irréversible dont il sera question dans le paragraphe suivant. L'influence de l'adsorption sur la résistance des dépôts a été étudiée qualitativement pour l'air, N_2, O_2, H_2, CO_2 et He et pour tous les métaux utilisés par nous.

La résistance des dépôts à coefficient de température négatif diminue par l'action des gaz et augmente réversiblement par libération des gaz adsorbés. Au contraire, la résistance des dépôts plus épais à coefficient de température positif augmente par adsorption des gaz et diminue par dégazage.

Tout d'abord les dépôts très minces de W et Ta (1er groupe) sont très peu sensibles à l'adsorption des gaz ; leur résistance change très peu quand on admet n'importe quel gaz sous faible ou forte pression.

Les dépôts du 2e groupe (Mo, Rd, Pt, Ni, Fe), en particulier, nous semble-t-il, ceux de Pt sont les plus sensibles à l'adsorption des gaz ; ceux du 3e groupe sont moins sensibles. En général, l'expérience montre que cette sensibilité décroît avec le vieillissement du dépôt. Elle est la plus forte pour des dépôts fraîchement préparés.

Plusieurs admissions (toujours sous faible pression) ou plusieurs refroidissements du dépôt dans un vide pas trop poussé affectent un peu cet effet réversible des gaz. Cependant, après un traitement thermique approprié, à une température inférieure à 100° C, les dépôts retrouvent souvent leur sensibilité primitive.

Nous avons aussi observé que certains dépôts, d'abord peu sensibles aux gaz, devenaient assez sensibles par plusieurs admissions de O_2 [1].

[1] O_2 et H_2 donnent en général un effet réversible plus fort que les autres gaz.

Les dépôts soumis aux fortes pressions peuvent, outre les variations irréversibles de résistance qu'ils subissent, perdre partiellement leur sensibilité à l'action réversible des gaz.

Voici quelques-unes des nombreuses expériences qui nous ont amenés à ces résultats :

1) Dans une ampoule (2e modèle), on a préparé sur des supports semblables deux dépôts de Pt : un dépôt très mince (A) de résistance $1,25.10^8\ \Omega$ à coefficient de température $dR/dT < 0$ et un autre plus épais (B) de résistance $8.12.10^3\ \Omega$ avec $dR/dT > 0$. Ces dépôts ont ensuite été soumis à une pression de 10^{-5} mm. Hg d'air, puis repompés à 10^{-7} mm. Hg et scellés avec un getter au Ba. La résistance A, par suite de l'amélioration du vide, augmente, alors que la résistance (B) diminue plus rapidement que leur évolution spontanée ne le faisait prévoir. Chaque fois qu'on augmente la pression résiduelle dans l'ampoule par chauffage en haute fréquence d'un cache de Ni, la résistance A diminue et la résistance B augmente. Quelques instants après, la résistance de A commence à croître et celle de B décroît car le vide dans l'ampoule s'améliore par adsorption sur le cache et les parois de l'ampoule.

Nous avons effectué la même expérience avec des dépôts du 3e modèle (dans les grandes ampoules). Nous avons pu aussi changer le sens ou la vitesse de l'évolution des résistances en améliorant le vide par l'emploi d'un piège à hydrogène liquide soudé latéralement sur l'ampoule ou en diminuant légèrement le vide comme précédemment par chauffage en haute fréquence de pièces métalliques, contenues dans l'ampoule. L'amélioration du vide dans l'ampoule augmente la résistance du dépôt et inversement la résistance diminue dans un plus mauvais vide.

2) Aux basses températures le phénomène est encore plus accentué et nous avons effectué un grand nombre d'expériences qui peuvent se résumer en une seule. On refroidit dans un vide, même assez élevé, un dépôt un peu stabilisé à la température ordinaire, et non vieilli ; on constate dès le début une augmentation exponentielle, très considérable, de la résistance (voir § 8) ; une fois l'équilibre thermique établi, l'adsorption des gaz résiduels provoque une notable diminution de la résistance. D'abord très rapide, cette variation se ralentit au bout de quelques minutes. La résistance du dépôt tend vers un palier qui est, pour la résistance donnée, une fonction de la pression résiduelle et de la température. La vitesse initiale de diminution est d'autant plus grande que le dépôt est plus sensible aux gaz et le vide plus mauvais. En réchauffant assez vite le dépôt, on note une oscillation de sa résistance. 1re phase : l'augmentation de la température est plus rapide que le dégazage ; 2e phase : la désorption s'accélère et devient presque totale, avant que le dépôt ait atteint l'équilibre thermique avec la température ambiante. A la tem-

pérature ordinaire et à la pression initiale, on retrouve la même valeur de la résistance.

La figure 8 traduit une autre expérience sur un autre dépôt de Pt. Les quatre courbes de la figure sont les quatre isothermes à la température de l'oxygène liquide pour différentes pressions : (A) l'ampoule du dépôt (3e modèle) est soudée sur la canalisation, ou la pression résiduelle est évaluée à 3.10^{-7} mm. Hg ; (B) la pression dans la canalisation est descendue à 2.10^{-7} mm. Hg ; (C) l'ampoule est séparée de la canalisation et scellée avec un getter, la résistance du dépôt a augmenté à la température ordinaire et la diminution de la résistance à la température de O_2 liquide est insignifiante ; (D) quelques jours après, la résistance a encore augmenté. Avant de refroidir le

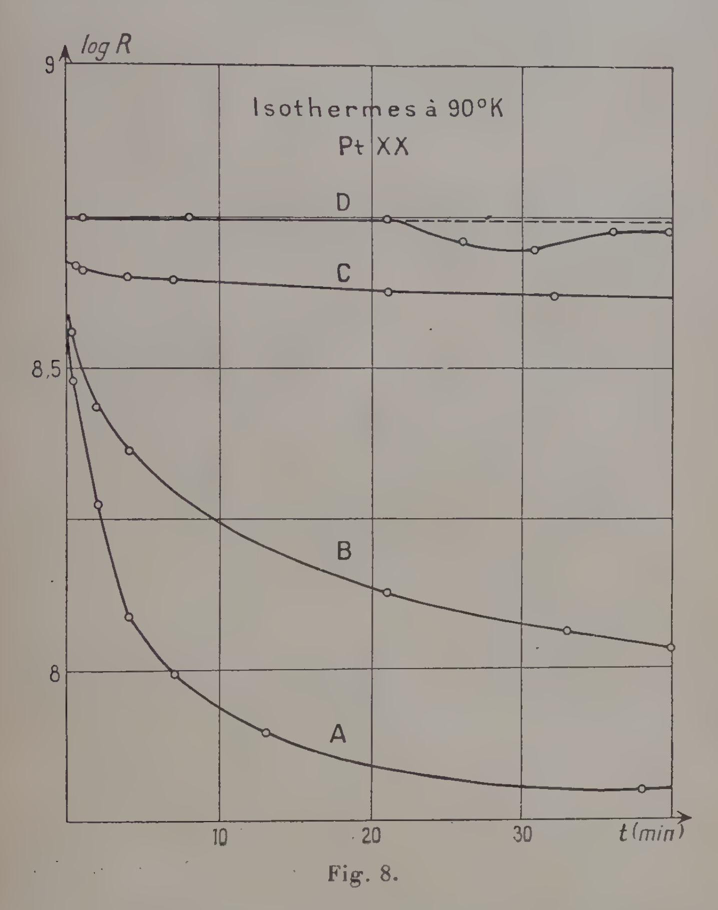


Fig. 8.

dépôt à la température de O_2 liquide, nous avons rempli le piège soudé latéralement sur l'ampoule avec N_2 liquide. La résistance du dépôt a conservé la valeur correspondant à la température de O_2 liquide jusqu'au moment où nous avons vidé et réchauffé le piège. A ce moment, la résistance du dépôt a légèrement diminué et un nouveau remplissage du piège avec N_2 liquide fait croître la résistance.

Enfin, la figure 9 représente trois séries de mesures de résistance

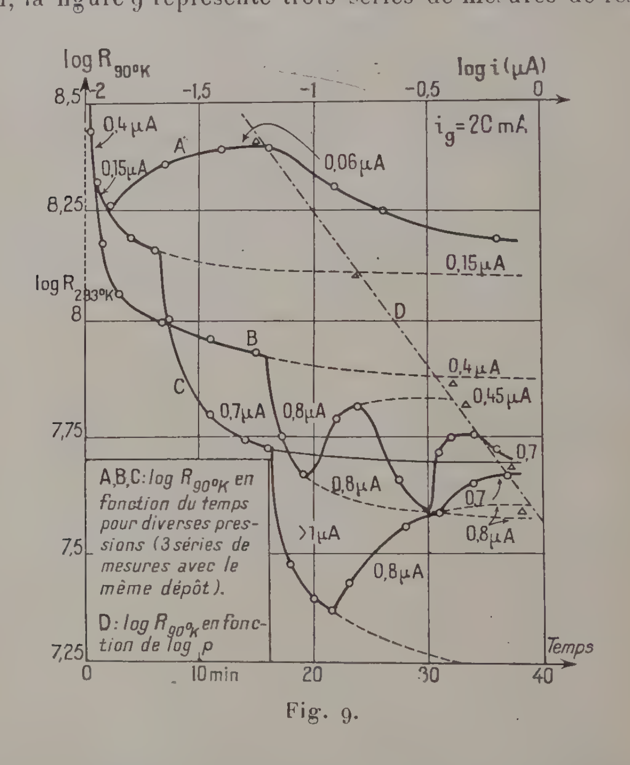


Fig. 9.

du dépôt en fonction de la pression. L'ampoule (modèle 3) avec son dépôt est soudée sur la canalisation où nous faisons varier la pression. Le dépôt est toujours maintenu à la température de l'air liquide afin d'augmenter l'effet de l'adsorption. Ces courbes ont un caractère dynamique parce qu'il nous a été très difficile de maintenir longtemps la pression constante [1]. Les traits noirs des courbes représentent les

[1] Un petit réservoir avec le charbon adsorbant est soudé à proximité de l'ampoule en question. En plongeant plus ou moins le réservoir à charbon dans l'azote liquide, nous faisons varier la pression dans la canalisation.

variations mesurées des résistances et les lignes pointillées leurs variations extrapolées pour une pression donnée constante. Ce dépôt répond à chaque changement de pression. La valeur de sa résistance à la température de O_2 liquide varie en sens inverse de la pression dans la canalisation. Nous avons obtenu les résultats préliminaires suivants :

Si on porte log $(R_{90^\circ K})_s$ ($(R_{90^\circ K})_s$ étant la valeur de la résistance pour une saturation gazeuse complète du dépôt sous pression donnée) en fonction des logarithmes des pressions évaluées à l'aide d'une jauge à ionisation, nous obtenons une droite.

Nous voulons enfin faire quelques remarques relatives aux conditions expérimentales à remplir pour que l'effet de l'adsorption soit très réduit. Ces conditions sont très importantes pour l'étude de la variation de la résistance des dépôts en fonction de la température. Comme nous le savons, la réalisation dans une ampoule d'un vide assez poussé pour que l'adsorption soit négligeable aux basses températures est une chose très difficile, peut être même irréalisable. Heureusement on peut réduire cet effet d'une façon suffisante pour l'étude de la fonction $R = f(T)$. Il suffit de placer le support du dépôt à étudier à l'intérieur d'une ampoule bien vidée (10^{-5} mm. Hg) (1er modèle de nos dépôts), en plongeant l'ampoule dans un gaz liquéfié, les parois de l'ampoule prennent immédiatement la température du milieu et adsorbent les gaz résiduels. Cette amélioration du vide dans l'ampoule est telle que la quantité de gaz adsorbé par le dépôt peut rester pratiquement constante, pour toutes les températures. Le 2e modèle est encore utilisable si l'on vide les ampoules à 10^{-6} mm. Hg ; en effet, ici le dépôt est fait sur la paroi intérieure de l'ampoule, il peut occuper une petite fraction seulement de la surface totale. Le gaz résiduel est adsorbé d'abord par le filament d'évaporation et ses électrodes (bonne conduction thermique des métaux) et par la surface totale de l'ampoule. En outre, la quantité de gaz adsorbé est relativement petite (petite ampoule).

Le 3e modèle (grandes ampoules), où le film est déposé sur le tube intérieur d'un vase-support (cf. fig. 2), ne convient pas à l'étude de la relation $R = f(T)$ pour les métaux sensibles à l'adsorption des gaz. Ici nous refroidissons seulement une partie de la surface de l'ampoule (remplissage du vase-support par du gaz liquéfié) en laissant l'ampoule entière à la température du laboratoire. La quantité relativement importante du gaz de l'ampoule peut se condenser sur la partie froide, c'est-à-dire sur le dépôt à étudier. Seuls les dépôts de W et Ta, peu sensibles au gaz, sont étudiés avec ce modèle et seulement jusqu'à la température de l'azote liquide ; d'ailleurs dans ce cas il y a possibilité d'existence d'un gradient de température dans le verre du vase.

§ 6. **Effet irréversible des gaz.** — L'action irréversible des gaz est très forte sur les dépôts fraîchement réalisés dans un très bon vide sur des supports maintenus à température ordinaire. Ces dépôts ne doivent être ni recuits, ni vieillis. Les dépôts réalisés sur des supports chauds et ceux qui ont subi un traitement thermique n'accusent que peu de changements sous l'action des gaz.

Les variations irréversibles ont été observées de deux manières :

1° Les dépôts soumis dès leur formation à l'action des gaz sous faibles pressions (10^{-4}-10^{-5} mm. Hg) présentent un accroissement de leur résistance qui est plus fort que celui résultant de leur évolution spontanée.

Ces mêmes dépôts gardés dans un très bon vide (10^{-7} mm. Hg), refroidis à la température de l'air liquide et réchauffés à la température ambiante, présentent aussi une augmentation de leur résistance, bien supérieure à celle obtenue par une évolution spontanée à la température ordinaire.

Nous avons observé ces augmentations irréversibles pour tous nos dépôts et pour tous les gaz utilisés (N_2, H_2, CO_2, air, gaz neutre) dans le 1er cas et pour les atmosphères résiduelles dans l'ampoule, pratiquement sans O_2 dans le 2e cas [1].

Nous estimons donc que l'adsorption des gaz (dans le 2e cas provoquée par le refroidissement du dépôt) change l'arrangement du dépôt dans les parties les plus actives. Par vieillissement du dépôt ou par refroidissements répétés, les phénomènes disparaissent et l'on ne constate plus, sous très faibles pressions, que des variations réversibles (qui sont d'ailleurs présentes dès le début).

2° Les dépôts du 2e et, dans un degré moindre, ceux du 3e groupe, vieillis mais non recuits, exposés aux pressions supérieures à 10^{-4} mm. Hg de différents gaz (air, N_2, O_2, CO_2 et He) peuvent présenter une forte variation irréversible de résistance, en général une diminution de l'ordre de quelques puissances de 10. Pour produire cet effet, ces dépôts doivent se trouver pendant leur formation à une distance de quelques centimètres du filament évaporateur. Les dépôts du 1er groupe, au contraire, sont insensibles à ces variations de pression ; tandis que les dépôts du 2e groupe (en particulier Mo, Pt et Ni) réalisés dans de grandes ampoules (3e modèle) à travers les longs tubes reliant l'ampoule avec le vase-support montrent une sensibilité énorme. Pour un dépôt de Mo qui a d'abord était soumis à une pression de 10^{-2} mm. Hg, puis repompé à 10^{-7} mm. Hg et ensuite exposé

[1] La canalisation et le tube destinés à recevoir le dépôt sont rincés plusieurs fois par H_2 ou un autre gaz neutre immédiatement après un dégazage préliminaire et un dégazage final. H_2 ou le gaz neutre sont desséchés et portés pendant longtemps au contact de charbon actif à la température de N_2 liquide.

à une pression de 10^{-5} mm. Hg de O_2, la résistance et le coefficient de température partent respectivement de $1,3.10^8\ \Omega$ et $-2,9.10^{-2}$ pour atteindre $3,3.10^3\ \Omega$ et $-1,2.10^{-3}$. Le pouvoir adsorbant de ce dépôt, représenté par la diminution de R à la température de O_2 liquide en fonction du temps dans un vide évalué à 10^{-6} mm. Hg, diminue pour devenir finalement négligeable.

Dans une autre série d'expériences, nous avons disposé géométriquement de la même façon dans une ampoule (modèle 3) quatre supports semblables autour d'un filament d'évaporation. La même masse de Pt, déposée sur chaque support (les surfaces des supports étant les mêmes), nous a donné quatre valeurs différentes pour la résistance (valeurs qui se sont retrouvées presque égales après les transformations provoquées par plusieurs entrées d'air sec et repompages. Le coefficient de température a diminué aussi en valeur absolue.

Dans ces deux expériences, on a pris soin de ne pas introduire dans la canalisation et dans l'ampoule de la vapeur de mercure en même temps que le gaz. Celui-ci était introduit à travers une pointe qui se trouvait après deux pièges à air liquide et que l'on pouvait casser à l'aide d'un aimant. Le gaz avait aussi à passer à travers deux pièges à air liquide avant d'arriver dans l'ampoule.

Dans ces expériences, on constate au début de chaque repompage un faible accroissement de la résistance des dépôts. Ceci est dû, d'une part à l'action réversible des gaz (cf. § précédent) et d'autre part au refroidissement du dépôt par désorption des gaz. Dans certaines expériences, une entrée d'air provoque une augmentation de la résistance du dépôt, mais les repompages successifs font décroître très fortement cette résistance d'une façon irréversible. Les expériences faites avec les dépôts refroidis à la température de O_2 liquide prouvent que ces transformations irréversibles peuvent être encore plus énergiques aux basses températures.

Dans toutes ces transformations, le coefficient de température, au début fortement négatif, diminue en valeur absolue et devient pour les dépôts assez épais, assez voisin de zéro ou même positif.

Un autre film de Pt du 3e modèle (fig. 10) d'une épaisseur moyenne évaluée à 70 Å, déposé sur un support maintenu à la température ordinaire par une évaporation très ralentie (durée d'évaporation 1 heure 15 minutes), a présenté dans son état initial une résistivité plus de 10^7 fois plus grande que celle du platine massif. Ce dépôt soumis à l'action de O_2 à 10^{-3} mm. Hg n'a pas montré les variations irréversibles espérées. Sa résistance a diminué réversiblement et, en repompant l'oxygène, nous avons constaté une augmentation. Nous avons ensuite admis O_2 sous une pression de 10^{-4} mm. Hg et refroidi le dépôt à la température de 90° K. La résistance a diminué sensiblement et pris une valeur constante (quelques o/o de la précédente). Après 20 minutes, nous avons admis dans la canalisation de l'hydro-

gène sous faible pression (10^{-4} mm. Hg). La résistance du dépôt a diminué si brusquement que nous ne pouvions pas suivre cette variation par des mesures. En quelques minutes, après repompage, elle avait pris la valeur de $5{,}83 . 10^3\ \Omega$, c'est-à-dire que la résistance et la résistivité avaient diminué de 10^5 fois leur valeur primitive. Le

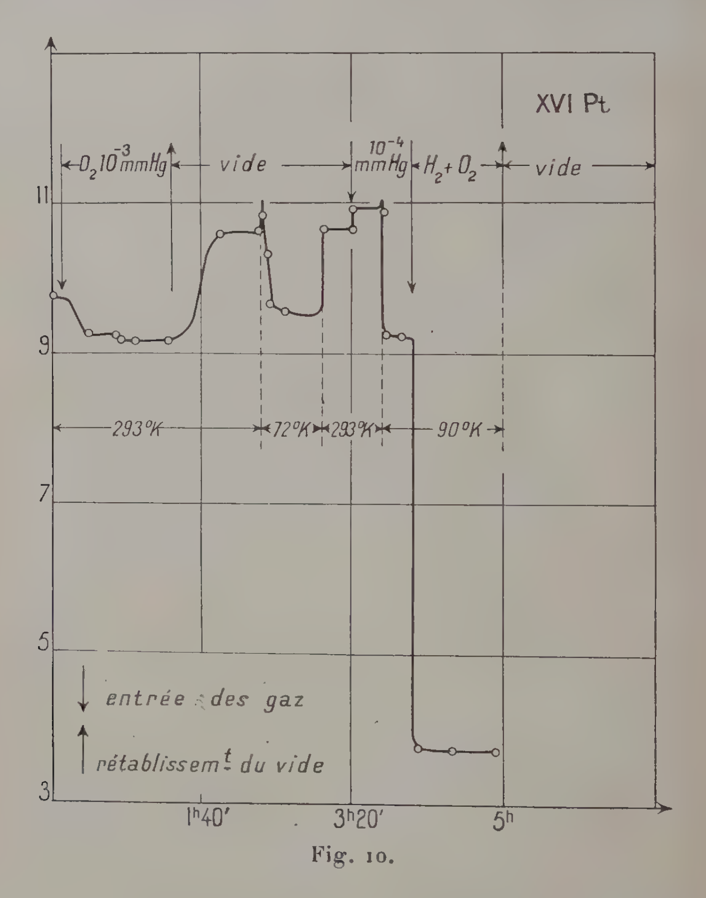


Fig. 10.

dépôt avait un coefficient de température négatif et une forte sensibilité aux gaz adsorbés, avant cette transformation. Après l'expérience il était devenu très peu sensible aux gaz et son coefficient de température était positif. Au traitement thermique, la résistance a encore diminué. Dans cette expérience l'énergie nécessaire à la transformation du film provient probablement de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène, cette dernière étant amorcée et accélérée par l'action catalytique du film même.

La chaleur d'adsorption peut jouer dans les opérations décrites un rôle important, mais étant donné que ces transformations sont possibles aux basses températures et qu'elles se produisent pendant le dégazage, nous sommes conduits à penser à d'autres actions des gaz : chocs des molécules gazeuses et, si l'on admet la structure granulaire des dépôts, variations des forces de tension superficielle des grains (15) avec la quantité de gaz adsorbé.

§ 7. Variations irréversibles de la résistance des dépôts sous l'action des électrons. — Nous avons effectué des expériences dans de grandes ampoules (modèle 3, fig. 2) dans lesquelles le dépôt se trouve à 50 ou 60 mm. du filament d'évaporation. L'effet de la chaleur dégagée par le filament est alors négligeable. Le vase-support rempli d'eau n'accuse pratiquement aucune élévation de température pendant la durée de l'expérience. Le filament d'évaporation nous a servi de cathode. Pour un dépôt de tungstène, il nous fallait simplement abaisser la température du filament à la température où l'évaporation est négligeable, mais l'émission thermoionique suffisante. Pour d'autres métaux évaporés au moyen d'un filament de tungstène, nous avons procédé comme suit : dès que le film est déposé, nous évaporons la presque totalité du métal sur le cache. Nous vérifions que le filament de tungstène porté à une température voisine de 2000° C n'évapore plus du métal en question. Pour cela le cache est levé et si la résistance du dépôt ne varie pas pour une durée de quelques minutes, nous considérons que le filament de tungstène est suffisamment propre.

Nous appliquons une tension de 100 à 500 V entre le filament et le film ; l'anode est constituée par les électrodes de mesure des résistances et par une tige en cuivre mise à l'intérieur de ce vase-support. Dans ce dispositif, le courant électronique est assez faible, compris entre 0,01 μA et 100 μA.

Le bombardement électronique d'un dépôt de W n'a occasionné aucune modification pour un courant de 100 μA sous le potentiel de 500 V ; les films du 3e groupe, et en particulier les dépôts d'Ag, subissent un accroissement de leur résistance, pour une énergie dissipée de 10^{-8} A × 100 V = 1 μW. La résistance du film mince du 3e groupe augmente beaucoup quand l'énergie dissipée croît. Les résultats les plus intéressants sont relatifs aux dépôts du 2e groupe non recuits et formés par une évaporation ralentie. Ces films subissent aussi un accroissement de leur résistance, pour un faible apport d'énergie (environ 10^{-4} W). Une énergie supérieure, dont la valeur varie d'un cas à l'autre, communiquée aux films par des rayons électroniques incidents, provoque des variations irréversibles analogues à celles décrites dans le § 6 relatif à l'adsorption irréversible des gaz.

Il est intéressant de noter qu'en dissipant par effet Joule une énergie très supérieure (quelques centaines de volts appliqués aux bornes

d'une résistance), nous ne pouvons provoquer cette variation irréversible bien que nous constations un faible accroissement irréversible de la résistance. Tout se passe comme si ces films étaient très fragiles dans leur partie extérieure ; la partie interne, en contact avec le support, subit probablement la majeure partie de l'effet Joule. Elle est relativement solide.

Il est aussi à remarquer que sous une même tension l'énergie des électrons dans le jet électronique est supérieure à celle des électrons de l'effet Joule.

§ 8. Variation réversible des dépôts en fonction de la température. — Les variations qui vont être décrites concernent les dépôts déjà stabilisés par vieillissement naturel (spontané) ou par un traitement thermique. Pour ces études, nous avons choisi des résistances particulièrement stables dont l'évolution spontanée à température ordinaire ne dépasse pas quelques o/o par an.

Nous avons utilisé les températures fixes suivantes : température ordinaire (293° K), CO_2 solide (194°7 K), O_2 liquide (90°1 K), N_2 liquide (77°4 K), H_2 liquide (20°4 K), H_2 au point triple (14° K), He liquide (4°210 K) et He liquide sous 25 cm. Hg de pression (2°013 K) (16), (17).

La résistance à étudier, plongée directement dans un bain approprié, est mesurée dès que l'équilibre thermique est atteint.

Les premières mesures relatives à la variation en fonction de la température ont été faites avec des dépôts de Pt du 1er modèle. Elles ont donné des résultats représentés sur la figure 11. On y a porté, comme dans toutes les figures suivantes log R en fonction de $10^3/T$. La résistance de ces dépôts est une fonction exponentielle de la température de la forme :

$$R = AT^{-n}e^{\theta/T} \qquad (5)$$

qui est analogue à celle des semi-conducteurs. A et θ sont les constantes caractéristiques du dépôt donné, n est une constante pour toute une série de dépôts.

La détermination de ces constantes se fait graphiquement en construisant la fonction $\log RT^n = f(1/T)$. Presque toujours on trouve une valeur pour n comprise entre 1/4 et 2, pour laquelle les points de mesure se placent sur une droite à quelques o/o près, mais souvent aussi avec une approximation bien meilleure comme pour la résistance du 242 Pt représentée sur la figure 11 (courbe C). Le tableau I le montre explicitement.

D'autre part, la pente de cette droite donne le coefficient θ et l'ordonnée pour $1/T = 0$, la constante A qui croît avec la résistivité superficielle de la couche et avec la valeur de n, c'est-à-dire dépend

TABLEAU I. — *Résistance de Pt en fonction de la température.*

Date	T° K	293°2	90°1	77°4	20°4	14°	4°2
	1 000/T	3,41	11,10	12,92	49,02	71,45	237
20.XII.1947	R en $(\log RT^{1/2})_m$ $(\log RT^{1/2})_c$	$6,07.10^6$ 8,017 8,015	$1,38.10^7$ 8,117 8,119	$1,59.10^7$ 8,146 8,144	$9,44\ 10^{7*}$ 8,630 8,633	$2,32.10^{8*}$ 8,639 8,937	— — —
20.II 1949	R en $(\log RT^{1/2})_m$ $(\log RT^{1/2})_c$	$6,70.10^7$ 8,060 8,053	$1,515.10^7$ 8,157 8,157	$1,75.10^7$ 8,187 8,182	$1,029.10^{7*}$ 8,667 8,670	— — —	$7,95.10^{10*}$ 11,212 11,211
3.III.1949	R en $(\log RT^{1/2})_m$	$6,68.10^6$ 8,059	$1,51.10^7$ 8,156	$1,71.10^7$ 8,177	$1,022.10^8$ 8,654	— —	— —
9.VII.1949	R en $(\log RT^{1/2})_m$	$6,69\ 10^6$ 8,059	$1,514.10^7$ 8,157	$1,69.10^7$ 8,172	$1,055.10^{8*}$ 8,678	$2,822.10^{8*}$ 9,678	— —
19.VII 1949	R en $(\log RT^{1/2})_m$	$6,78.10^6$ 8,065	$1,51.10^7$ 8,156	$1,68.10^7$ 8,169	$1,042.10^{8*}$ 8,673	$2,806.10^{8*}$ 8,021	$3,14.10^{10*}$ 10,809

Les troisièmes lignes sous les dates 20.XII.47 et 20.II.1949 représentent les valeurs de $\log RT^{1/2}$ calculées d'après la formule $\log RT^{1/2} = a.1/T + b$ où les constantes a et b ont été calculées par la méthode des moindres carrés et par la méthode des moindres écarts respectivement.

Les nombres marqués d'un astérisque représentent des valeurs extrapolées.

de la densité superficielle et de la répartition des atomes ou de leurs agrégats dans les couches.

θ croît rapidement avec A, c'est-à-dire surtout en fonction de la diminution de la densité superficielle de la couche, mais dépend aussi des autres paramètres, parmi lesquels le gaz adsorbé et la nature du métal sont les plus importants (cf. § 12).

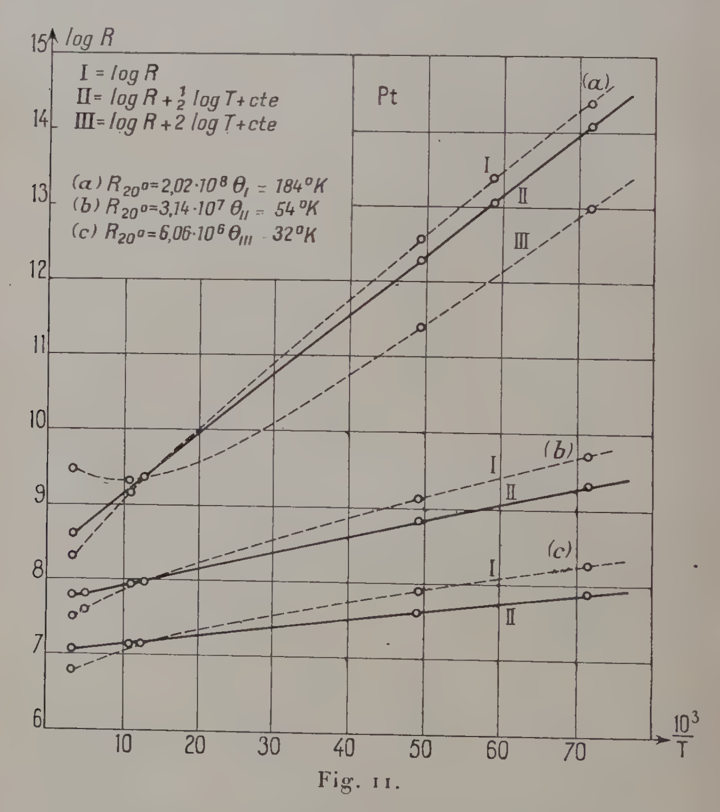


Fig. 11.

La constante n qui caractérise la courbure prend des valeurs voisines de 2 pour des couches extrêmement minces (surtout les couches du 1er groupe). Elle diminue au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche (mais non la valeur de la résistance) croît et devient égale à 1/2 pour les films plus épais (de plusieurs couches atomiques), qui sont déjà perceptibles à l'œil. Les films de Pt du 1er modèle qui sont relativement épais donnent généralement $n \doteq 1/2$ [1].

[1] Dans les *C. R.*, 1948, **226**, 167 et 1949, **228**, 994, relatifs à l'étude de films relativement épais dans un intervalle de températures restreint,

La courbure caractérisée par le coefficient n est en général faible et dans les intervalles généralement petits de température les courbes $\log R = f(1/T)$ sont sensiblement des droites.

Pour les dépôts du 3e groupe, il est très difficile de déterminer les constantes A, θ et n, parce que ces dépôts sont rarement uniformes. La constante θ prend des valeurs différentes en différents endroits de la couche et sa valeur moyenne dépend de la température. Elle n'est plus une constante caractéristique du dépôt.

Il arrive aussi que certains dépôts des deux premiers groupes ne suivent pas la relation (5), la courbure est alors généralement plus forte ou bien la pente varie rapidement au voisinage d'une certaine température. Nous attribuons ces écarts à ce que, malgré toutes les précautions prises (surface de dépôt très faible : $5 \times 0{,}8$ mm., placé si possible loin de l'évaporateur pour les 1er et 3e modèles, filament d'évaporation placé au contre-jour des tubes du 2e modèle), l'uniformité de la couche n'est pas toujours satisfaisante. Cette uniformité est particulièrement nécessaire aux très basses températures, car R varie plus rapidement dans les parties les plus minces.

La relation $\log RT^n = f(1/T)$ n'est pas linéaire si l'adsorption des gaz intervient. Cette dernière peut devenir très gênante aux très basses températures et fausser complètement les résultats. La figure 12 est relative à un film de Pt du 1er modèle (courbe c, fig. 11) dont la résistance a été mesurée à la température de l'hélium liquide. Dans la première mesure, la résistance a obéi à la relation (5) (courbe supérieure). La courbe inférieure a été obtenue après un second séjour du dépôt dans l'hélium liquide. Elle montre l'effet de l'adsorption de ce gaz qui a pénétré à travers le verre borosilicaté. Elle n'obéit plus à la relation (5). Un effet analogue mais beaucoup plus marqué a été observé pour des films conservés dans des ampoules remplies d'hélium ou d'hydrogène sous faible pression.

Enfin, $\log RT^n$ cesse d'être une fonction linéaire de $1/T$, si la résistance des dépôts est mesurée sous une différence de potentiel assez élevée car la valeur de la résistance des dépôts dépend énormément aux très basses températures, du potentiel appliqué. Pour éliminer l'influence du champ électrique, il faut mesurer, aux très basses températures, les résistances du dépôt avec une différence de potentiel inférieure à 1 V (généralement 0,1 à 0,01 V). Dans certains cas, il faut procéder par extrapolation en effectuant des mesures pour une série de potentiels faibles et en construisant la courbe $R = \varphi(V)$. Les

nous avons proposé pour tous les dépôts une valeur constante et voisine de $1/2$ pour le coefficient n. D'après nos recherches ultérieures cette valeur n'est valable dans un large intervalle de températures que pour les dépôts relativement épais.

valeurs de R_0 trouvées graphiquement pour $V = 0$ satisfont généralement à la relation (5).

Etant donné que dans tout dépôt il peut y avoir une non-uniformité d'épaisseur due à des conditions géométriques de réalisation, nous avons voulu voir dans quelle mesure ces conditions géométriques ou autres peuvent modifier la relation (5) et en particulier le coefficient n.

Au cours de nos expériences, nous avons constaté que la relation (5) s'étend aux trois modèles de nos dépôts, réalisés sur différents sup-

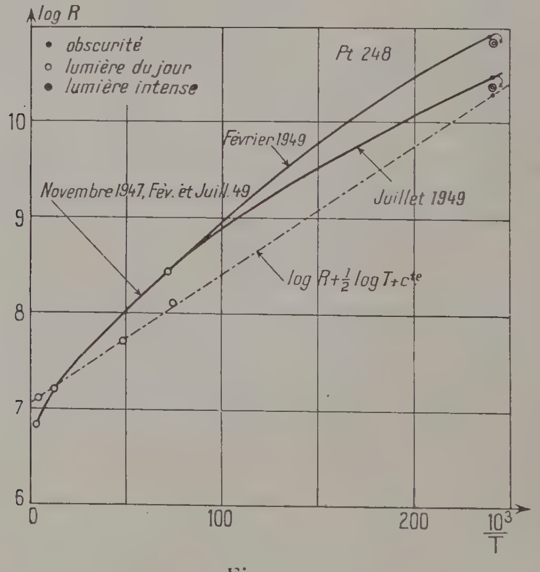


Fig. 12.

ports. Nous avons vu aussi que les conditions géométriques n'ont que peu d'influence sur la valeur du coefficient n : en plaçant le filament évaporateur parallèlement ou perpendiculairement à la direction suivant laquelle on mesure la résistance du dépôt, on trouve toujours pour les dépôts de plusieurs couches atomiques n sensiblement égal à 1/2. En seconde approximation, la valeur de n dépend dans certains cas de la différence entre le coefficient de dilatation du support (γ_s) et celui du métal déposé (γ_m) : pour une valeur donnée de la résistivité superficielle n est plus grand si $\gamma_m - \gamma_s \leqslant 0$ et plus petit si $\gamma_m - \gamma_s > 0$. Par exemple, pour les dépôts de Pt sur verre ordinaire ou cristal $n > 0,5$ et pour ceux sur quartz $n < 0,5$, tandis que les films de Pt déposés sur verre « Mo » ou pyrex présentent généralement $n = 0,5$.

Pour les films même assez épais de Mo, W et Ta déposés sur pyrex

et verre « Mo » on a : $n > 0{,}5$ et pour ceux déposés sur quartz $n \leqslant 0{,}5$.

Enfin, la relation exponentielle résistance-température a été vérifiée non seulement en effectuant les mesures de la résistance à quelques températures fixes, mais aussi en refroidissant très lentement le dépôt de la température ordinaire à la température de l'hydrogène liquide et en faisant toute une série de mesures de résistance et de température.

Le fait que la relation $R = AT^{-n}e^{\theta/T}$ s'étend à tous nos dépôts très minces et uniformes, de formes variées, et déposés sur différents supports (verre ordinaire, verre borosilicaté, pyrex, quartz et mica), prouve que cette relation est liée d'une façon intime à la structure du dépôt très mince ; elle semble être la même dans ses lignes générales pour tous les dépôts très minces.

Pour des dépôts assez épais (quelques dizaines de couches atomiques), la loi ci-dessus est inapplicable. La relation résistance-température devient très compliquée et aux épaisseurs plus fortes on observe un minimum de R en fonction de T et enfin les dépôts encore plus épais présentent déjà une conduction métallique avec son coefficient de température positif. Nous avons observé un minimum de la courbe $R = f(T)$, surtout pour les dépôts assez épais du 3e groupe, assez rarement pour les dépôts du 2e groupe ; les dépôts du 1er groupe, même très épais, présentant une réflexion métallique, ont encore une résistance variant en sens inverse de la température.

§ 9. **Coefficient de température.** — De ce qui précède, on voit que le coefficient de température est généralement négatif dans le cas de nos dépôts très minces. Il croît en valeur absolue avec la diminution de l'épaisseur et avec l'abaissement de la température. Dans le cas où la relation (5) est valable, le coefficient α est :

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT} = -\frac{1}{T}(\theta/T + n).$$

Pour les basses températures :

$$\alpha \cong \theta/T^2.$$

On constate que α peut devenir très grand à la température de He liquide. Par exemple, pour un dépôt avec $\theta = 80^\circ$ K, la résistance varie de 500 o/o par degré à 4° K et 2 000 o/o par degré à 2° K. Sur la figure 12, nous avons porté, pour la température de He liquide, deux points de mesure : l'un obtenu dans l'obscurité, l'autre en éclairant la résistance à travers deux vases de Dewar en pyrex par une lampe de 75 W placée à 1 m. L'effet bolométrique est remarquable et il est certain que l'on peut obtenir une sensibilité beaucoup plus grande par une réalisation appropriée.

§ **10. L'effet d'hystérésis (traînage).** — Chaque dépôt présente une surface d'adsorption très grande par rapport à la masse du métal déposé, et si l'ampoule dans laquelle se trouve le dépôt est mal vidée, on peut envisager, outre les phénomènes déjà cités (§ 6 et 7), un nouveau phénomène d'hystérésis : l'équilibre thermique aux basses températures se ferait avec un certain retard parce que l'adsorption réchauffe et la désorption refroidit le dépôt. Le fait expérimental est le suivant : si l'on passe par exemple d'une température à une autre température plus élevée, la résistance indique une valeur trop grande pour cette dernière température. Il faut souligner d'ailleurs une grande dissymétrie. La résistance atteint sa valeur d'équilibre beaucoup plus vite quand on passe des températures plus élevées aux températures plus basses que dans le sens inverse. Le fait que cet équilibre dure plusieurs heures est difficile à expliquer seulement par un simple effet calorifique d'adsorption et de désorption. On sait que θ varie aussi avec la quantité de gaz adsorbé par le dépôt et il y a encore probablement d'autres causes de l'effet ci-dessus que nous ne connaissons pas pour l'instant.

§ **11. Ecarts à la loi d'Ohm.** — Aux températures ordinaires, il nous était très difficile pour la majeure partie de nos dépôts de trouver des écarts à la loi d'Ohm dépassant les erreurs de nos mesures (de 0,1 o/o à 0,01 o/o). Mais déjà à la température de l'oxygène liquide, cet écart est appréciable et aux températures plus basses, il devient très important. Les différents dépôts se comportent très différemment du point de vue de la loi d'Ohm. Ceux que nous appelons normaux suivent cette loi jusqu'à quelques centaines de volts entre 293° et 78° K, lorsqu'il n'y a pas d'échauffement appréciable (grande résistance du dépôt), les écarts ne deviennent notables qu'au-dessous de 20° K. D'autres couches présentent de faibles écarts dès 293° K et ceux-ci croissent rapidement quand la température diminue. La cause des faits observés ne saurait être un échauffement macroscopique de la résistance du dépôt et de son support, car le calcul basé sur la conductibilité thermique du verre (18) montre que cet échauffement est négligeable dans le cas où la résistance thermique entre le film et le support est supposée nulle.

En effet, pour un film déposé sur la surface intérieure d'un tube de verre dont la surface extérieure est maintenue à la température d'un gaz liquéfié, l'accroissement maximum $d\mathrm{T}$ [1] de la température peut être calculé d'après la relation :

$$dQ/dt = \lambda s d\mathrm{T}/dx$$

[1] En excluant toutes autres pertes de chaleur, par exemple celles par rayonnement.

où λ est la conductibilité thermique du verre, s la surface du film, dT, l'accroissement de la température du film, dx, l'épaisseur du verre.

Toutefois, ce calcul peut être incertain car on ne connaît pas la résistance thermique du contact entre le dépôt et son support et si cette résistance était élevée, nous obtiendrions évidemment un échauffement important de la couche par effet Joule. Mais, d'une manière générale, une élévation de température ne peut expliquer les résultats que nous allons décrire dans ce paragraphe, car :

1° Il est facile de voir que dans le cas de l'effet Joule log (R_v/R_0) devrait décroître au moins aussi vite que V^2 en particulier aux potentiels faibles. Mais à ces potentiels log (R_v/R_0) varie d'une façon linéaire avec V et non avec V^2.

2° L'échauffement devrait conduire, pour des dépôts différents, à des écarts à la loi d'Ohm d'autant plus grands que le coefficient dR/dT est plus élevé. Or, l'expérience montre au contraire qu'il existe des couches pour lesquelles dR/dT est grand et l'effet de potentiel peu important.

3° L'expérience montre en outre que l'équilibre thermique s'établit presque instantanément pour les dépôts faits sur les parois intérieures d'un tube bien vidé, plongé dans un gaz liquéfié, ce qui prouve qu'il n'y a pas de résistance thermique notable entre la couche et le support.

4° La résistance des dépôts plus épais, ayant un coefficient de température faible mais positif, diminue aussi sous l'action du potentiel appliqué. Ces variations sont contraires à celles que provoquerait l'effet Joule.

Une autre question se pose : les écarts à la loi d'Ohm se produisent-ils dans le film même ou au voisinage des électrodes qui sont relativement épaisses par rapport à l'épaisseur du film ?

L'étude de la distribution du potentiel à travers le film montre pour chaque tension appliquée et pour chaque température des variations uniformes et symétriques. Le changement d'électrodes ne produit aucune modification à l'action du potentiel. Les électrodes en platine, or, ou argent préparées par réduction à chaud ou par évaporation se comportent de la même façon. Nous avons aussi réalisé par évaporation des électrodes en Mo et en W pour les films de ces métaux. Les résultats sont généralement les mêmes.

Par conséquent, il est évident que le champ électrique agit directement sur la conductivité des dépôts. Nous avons effectué des mesures assez précises de leur résistance (0,01 o/o) et du potentiel appliqué (0,1 o/o) et nous avons trouvé qu'*aux basses températures log R (R étant la résistance du dépôt) est une fonction linéaire de la racine carrée du champ électrique moyen appliqué F, quand celui-ci est compris entre environ 1 V./cm. et 50 V./cm.* Pour les champs faibles, au-dessous de quelques V./cm., généralement R

varie assez lentement avec F et aux très faibles potentiels R devient presque constante. Dans ce domaine, la loi de variation nous est encore mal connue, car les mesures sont assez difficiles ; il nous semble toutefois que log R est alors linéaire en fonction de F.

En construisant $\log R = \varphi(F^{1/2})$ où F est le champ électrique moyen ($F = V/L$, L longueur du film), nous obtenons, pour différentes températures, des courbes qui sont des droites, sauf dans les régions de très faibles champs (fig. 13). Comme on le voit sur cette figure, le champ limite à partir duquel log R est linéaire en fonction de $F^{1/2}$,

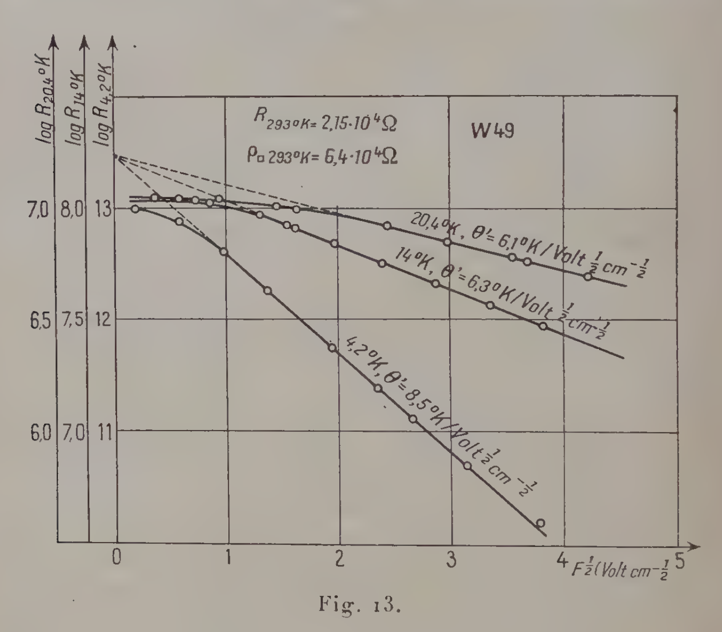


Fig. 13.

diminue avec l'abaissement de la température, pour devenir inférieur à 0,2 V/cm. à 4°2 K et il doit probablement être négligeable au voisinage du zéro absolu c'est-à-dire log R serait fonction linéaire de $F^{1/2}$ même pour les champs très faibles. Les pentes de ces droites augmentent quand la température diminue, mais la valeur absolue du produit de la pente par la température correspondante, et par $1/\log e$ (e = base des logarithmes naturels), donne pour une résistance donnée une valeur du même ordre de grandeur que nous désignerons par θ' ; θ' croît d'ailleurs un peu avec l'abaissement de la température. Nous pouvons donc relier la résistance du dépôt au champ moyen appliqué par la relation :

$$R = C^{te} R_0 e^{-\theta' F^{1/2}/T} \quad \text{ou} \quad R/R_0 = C^{te} e^{-\theta' F^{1/2}/T} \qquad (6)$$

où R_0 est la valeur de résistance pour $F = 0$ et R pour le champ F ; la constante correspond à une température donnée ; elle varie un peu avec la température, mais reste toujours voisine de 1.

La valeur de θ' change d'un cas à l'autre, elle peut être inférieure, égale ou supérieure à 1,906 $1/\log e = 4{,}39$ [1].

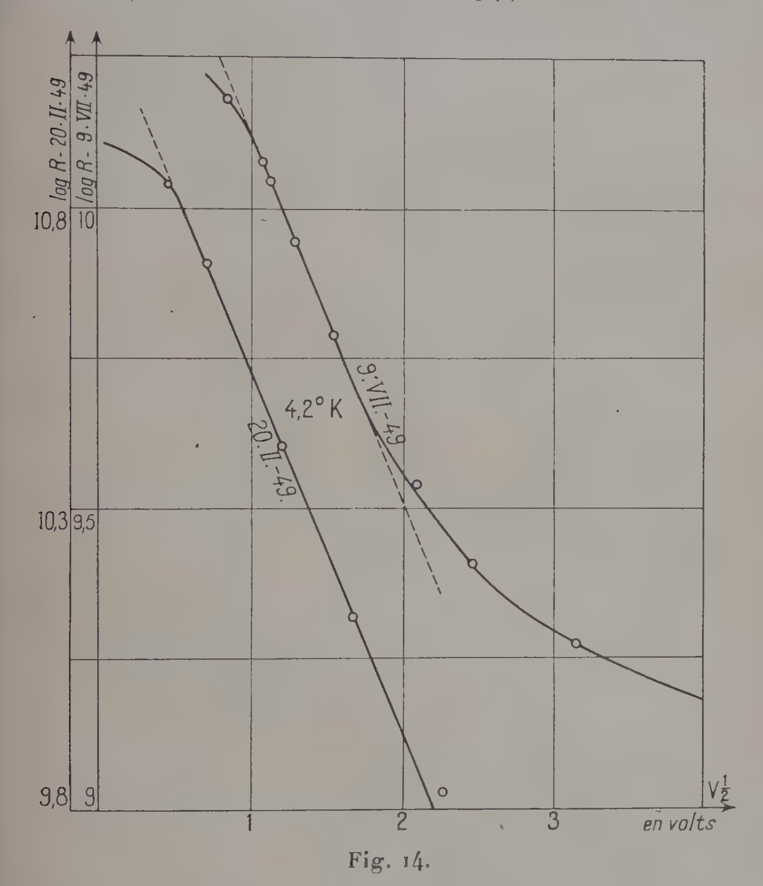


Fig. 14.

En outre des variations décrites jusqu'ici, nous pouvons signaler que des champs électriques plus intenses (quelques dizaines à quelques centaines de volts/cm. suivant le dépôt) provoquent aux basses et aux très basses températures un effet tout à fait différent :

(1) La Cte 1,906 entre dans la relation : $\log i = \log i_0 + 1{,}906\ F^{1/2}/T$ traduisant l'accroissement du courant thermoionique dû à l'effet de Schottky (19, 20).

l'effet de « saturation »; log R présente, à partir d'un champ donné, une déviation systématique par rapport à la droite log R $= (F^{1/2})$ vers le haut [1] (fig. 14).

Pour un dépôt donné, l'effet de saturation apparaît assez vite aux très basses températures ; il n'apparaît guère à la température ordinaire. Cela signifie que le champ électrique du début de la « saturation » varie dans le même sens que la température du dépôt. Presque tous les dépôts présentent un léger début de « saturation » aux champs assez forts et aux très basses températures, mais l'effet Joule rend souvent impossible la mise en évidence du phénomène. Nous tenons à faire remarquer que le terme « saturation » est utilisé ici uniquement parce qu'il nous a semblé commode, et qu'il ne doit pas impliquer un mécanisme déterminé, l'explication du phénomène restant encore obscure.

§ **12**. **Variations de** θ. — Dans ce paragraphe nous allons étudier l'influence de différents paramètres sur la constante θ de la formule :

$$R = AT^{-n}e^{\theta/T}.$$

Nos expériences portent particulièrement sur 7 points principaux :

1° *Nature du métal*. — La nature du métal ou plutôt son potentiel d'ionisation ou son travail d'extraction doit, très probablement, être en relation avec θ. Cependant, le potentiel d'ionisation varie certainement avec la densité du métal déposé sur le film (Kramer) et la comparaison de θ pour différents métaux ne peut se faire que pour les mêmes épaisseurs et les mêmes structures, car il est intéressant de remarquer que l'on peut réaliser des conditions de formation d'un dépôt métallique du 2e groupe telles que θ puisse conserver la même valeur pour différentes épaisseurs ; par exemple, on dépose un film relativement mince de Ni, en évitant tout échauffement puis on l'abandonne pour quelque temps dans les mêmes conditions de vide. La résistance du dépôt évolue (augmente ou diminue) et entraîne une variation de θ, en général une augmentation. On peut aussi faire subir au dépôt un traitement thermique. θ se fixe à une valeur quelconque, supérieure à la valeur initiale et toute nouvelle évaporation n'apporte que très peu de changements à cette valeur.

Les courbes log R $= f(1/T)$ relatives aux nouvelles évaporations sont parallèles. La figure 15 montre les droites log R $= f(1/T)$ pour différentes étapes de formation et d'évolution d'un dépôt de nickel réalisé sur verre Mo. Les droites en traits pleins sont relatives aux variations de θ avec l'épaisseur.

[1] Etant donné que $dR/dT < 0$, cette variation est contraire à l'action de l'effet Joule.

L'étude des variations de θ est donc seulement possible pour les métaux du 1er groupe : W et Ta ; pour les autres métaux, il faut probablement les condenser à des températures basses et à des densités égales de dépôts, déterminer θ en abaissant davantage la température.

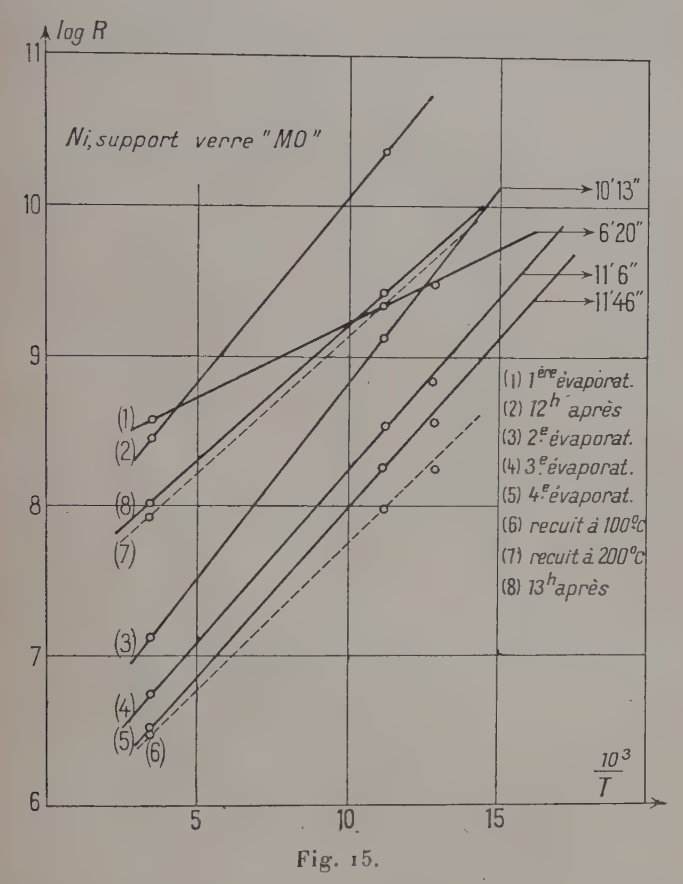


Fig. 15.

En comparant W et Ta, il nous semble que θ est plus grand pour W, aux mêmes épaisseurs exprimées en couches atomiques.

Pour d'autres métaux, nous nous référons aux résultats de Suhrmann et Berndt (9). Ils trouvent que les valeurs de θ se rangent d'après le potentiel d'ionisation pour les dépôts d'antimoine, arsenic, tellure, fer, argent, condensés et mesurés aux basses températures.

Il est probable que pour les dépôts du 2e et 3e groupe faits à la température ordinaire, la structure est granulaire et θ est peut-être

une fonction du travail d'extraction du métal utilisé. Il est possible que le travail d'extraction des électrons pour ces grains ultramicroscopiques soit différent de celui qui est nécessaire dans le cas de la surface du métal massif. D'autre part, chaque grain est entouré de ses voisins ; de ce fait le travail de passage d'un électron est abaissé.

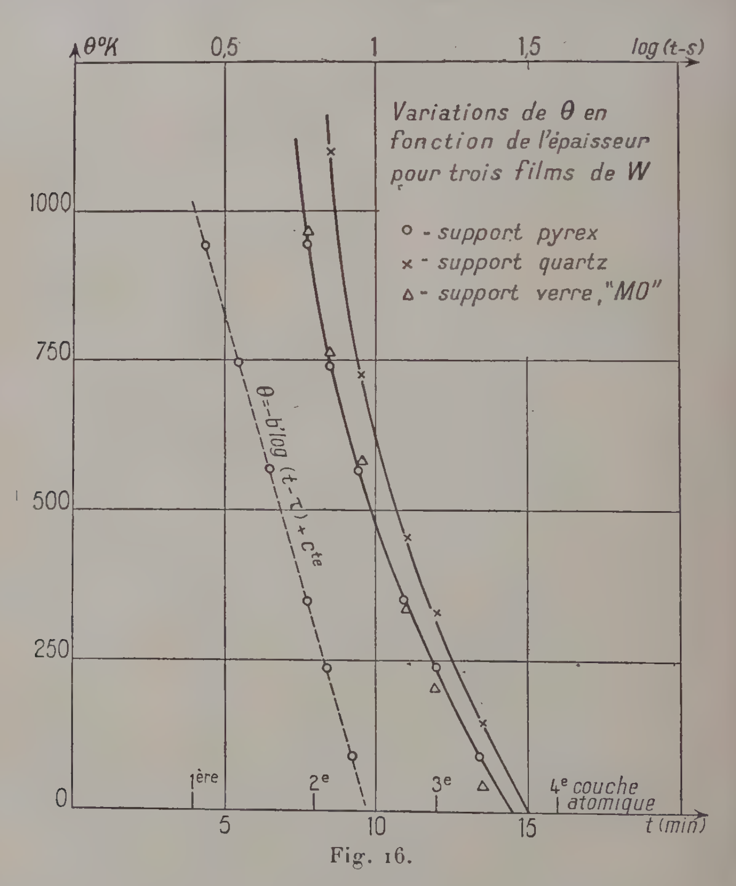


Fig. 16.

L'abaissement dépend de la distance entre les grains, mais cette distance varie d'un cas à l'autre et rend ainsi difficile la comparaison. Nos expériences préliminaires nous ont donné le résultat suivant : pour une valeur donnée de la résistivité superficielle, θ se range d'après le point de fusion du métal et non d'après le travail d'extraction. θ est maximum pour les métaux réfractaires. Des expériences systématiques pour déterminer la variation de θ avec la nature du métal n'ont pu être réalisées jusqu'ici.

2° *Densité superficielle du métal.* — θ diminue quand l'épaisseur des films croît mais nous n'avons pu déterminer cette loi de variation que pour les métaux du 1er groupe : W et Ta, étant donné que ces films sont uniformes et continus. Leurs θ respectifs varient d'une façon linéaire avec $\log t$ ou avec $\log (t - \tau)$, t étant le temps d'évapo-

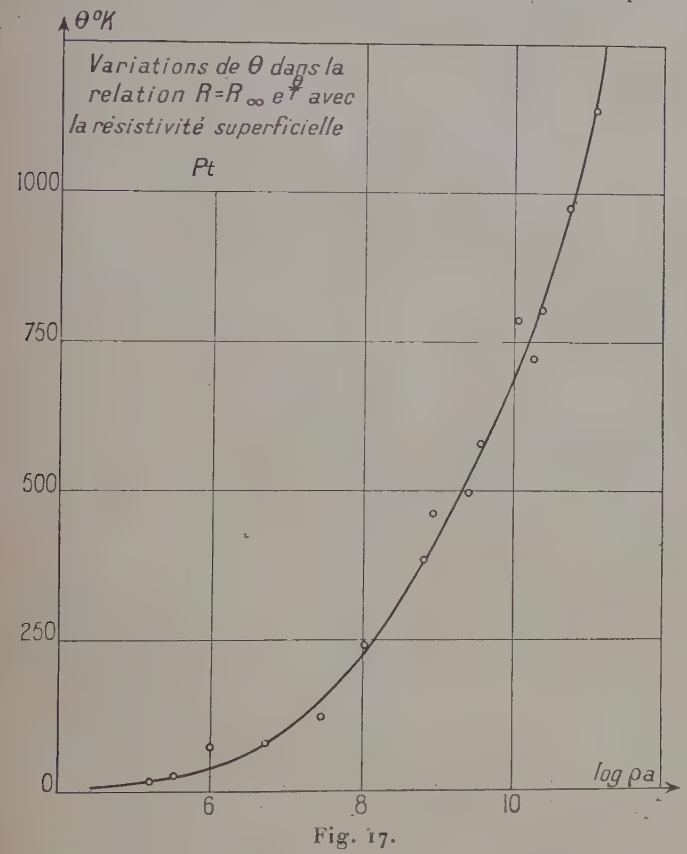


Fig. 17.

ration en régime constant, τ est approximativement le temps où la première conduction apparaît (fig. 16) :

$$\theta = -b \log t + a \qquad \text{ou} \qquad \theta = -b \log (t - \tau) + a. \qquad (7)$$

Pour d'autres métaux θ ne dépend pas seulement de la masse métallique évaporée mais aussi de la distribution de cette masse. Nous pensons que la variation de θ avec l'épaisseur serait plus régulière pour ces derniers dépôts condensés aux basses températures. La figure 17 exprime les variations de θ en fonction du $\log \rho_\square$ des

dépôts de Pt. Chaque point de la courbe est relatif à un seul des dépôts préparés dans les mêmes conditions. Cette courbe rappelle la relation bien connue entre l'énergie d'activation et la résistivité des semiconducteurs.

3° *Nature du support.* — Pour une même masse de W et Ta déposée sur un support de quartz, de pyrex ou de verre Mo, θ est presque toujours supérieur quand le support est en quartz. Les dépôts réalisés sur un support de pyrex ou verre Mo présentent à peu près la même valeur de θ pour une même densité superficielle de métal déposé.

4° *Vieillissement à la température ordinaire.* — Les variations de θ sont bien perceptibles au début de l'évolution, mais après quelques jours pour les dépôts du 1er groupe et quelques mois pour ceux du 2e groupe, θ semble être indépendant de la faible évolution de la résistance du dépôt. Pour les dépôts fraîchement préparés, θ diminue généralement pour W et Ta (et souvent pour Mo), et augmente pour les métaux du 2e groupe. Les résultats sont statistiques et l'on peut trouver des exceptions.

5° *Recuit.* — Un traitement thermique peut produire une augmentation ou une diminution de la résistance du dépôt ; θ reste en général constant, ou diminue et n'augmente que très rarement. Les lignes en pointillé dans la figure 15 montrent les variations de θ produites par un traitement thermique. La figure 18 est relative à un dépôt de Pt (1er modèle) recuit jusqu'à 150° C avant la première détermination de θ. Un traitement thermique ultérieur, jusqu'à 210°, effectué en plusieurs étapes, n'a pas changé la valeur de θ.

6° *L'adsorption des gaz.* — Pour les dépôts du 2e groupe, θ diminue avec l'adsorption des gaz. Nos expériences portant particulièrement sur le côté qualitatif des phénomènes d'adsorption n'ont pas permis d'établir une liaison quantitative entre la diminution de θ et la quantité de gaz adsorbé. Tous les abaissements réversibles des résistances des dépôts par l'adsorption des gaz sont dus en premier lieu à cette décroissance de θ. C'est pour cette raison que l'effet d'adsorption des gaz est si facilement décelable aux basses températures : en effet, pour une température donnée, la résistance du dépôt est d'après la relation (5) : $R = C^{te}\, e^{\theta/T}$ et quand T est petit, les variations de θ ont une grande répercussion sur la résistance ; en outre l'adsorption est plus forte aux basses températures.

Dans une expérience, nous avons déterminé, pour un dépôt de Pt du 2e modèle, les valeurs suivantes : $\theta = 242°$ K et $n = 0{,}6$. Puis, nous avons dégazé très peu, en haute fréquence, un cache de nickel. La résistance a changé très peu à la température ordinaire mais relativement beaucoup à la température de l'hydrogène liquide. Une nouvelle détermination nous a donné : $\theta = 225°$ K et $n = 0{,}7$, dans un intervalle de température de 293° K à 20° K. La diminution de θ

est de 17° K. L'accroissement de la courbure de log R = $f(1/T)$ caractérisé par le coefficient n est dû au fait que la quantité de gaz adsorbé varie avec la température. Cette quantité est plus grande à 20° K qu'à 298° K.

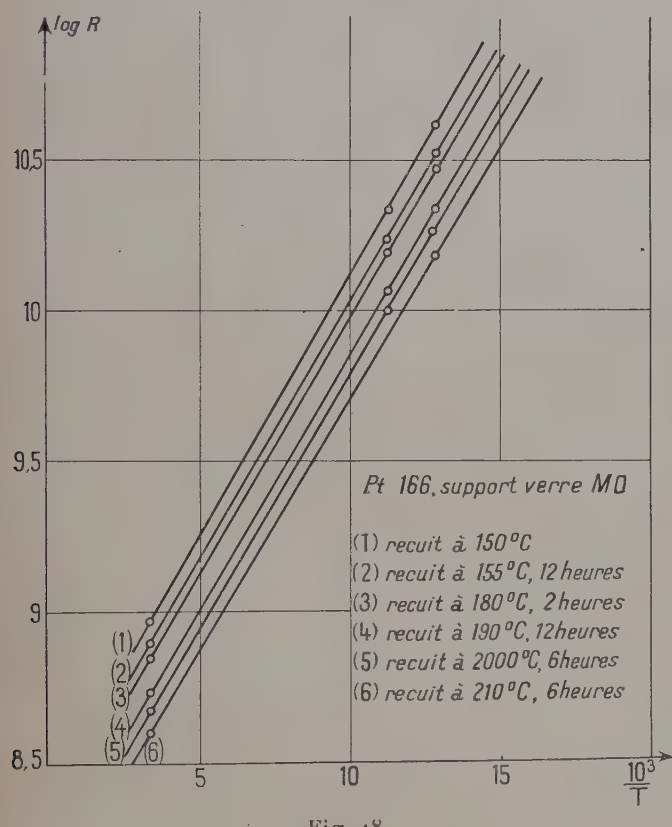


Fig. 18.

7° *L'oxydation du dépôt.* — La résistance du dépôt de tungstène a augmenté après un séjour de 24 heures dans l'oxygène sous faible pression mais θ n'a pratiquement pas changé. Le même dépôt exposé à l'air humide a présenté un accroissement de θ.

De même, nous avons constaté une diminution de θ pour un dépôt de Pt et Mo après un séjour de 24 heures dans de l'oxygène sous faible pression, tandis que l'exposition à l'air de ces deux derniers dépôts a provoqué un changement irréversible important qui rend une comparaison impossible.

§ 13. **Variations de la constante θ' de la formule :**

$$R/R_0 = C^{te} e^{-\frac{\theta' P}{T}} ;$$

la valeur de θ' caractérisant les écarts à la loi d'Ohm des résistances étudiées. Nous avons constaté que :

1° θ est très faible pour les dépôts très minces et croît avec leur épaisseur. A épaisseurs égales la valeur de θ' est généralement petite pour les métaux du 1er groupe, plus grande pour ceux du 2e groupe; elle peut devenir très grande pour les dépôts non uniformes du 3e groupe.

2° Les dépôts réalisés, sur des supports pas assez propres et ceux déposés sur du mica, présentent des écarts à la loi d'Ohm plus importants que les dépôts réalisés sur des supports propres et bien dégazés.

3° L'adsorption du gaz cause une diminution de θ. Une ampoule du 2e modèle contenant un dépôt recuit de Pt est plongée dans l'hydrogène liquide. θ et θ' sont déterminés. On casse une pointe en verre à l'aide d'un fil fixé à cette pointe ; l'hydrogène pénètre dans l'ampoule. La résistance diminue un peu à cause de l'abaissement de θ. Une nouvelle détermination de θ et θ' donne des valeurs nettement inférieures aux précédentes.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

A. — VARIATIONS IRRÉVERSIBLES DE LA RÉSISTANCE DES DÉPOTS

§ 14. — Il est évident que la résistance d'un dépôt métallique quelconque varie irréversiblement à la suite de variations structurales; celles-ci peuvent être spontanées à une température donnée ou provoquées par l'action de la température (recuit) du gaz ou par des réactions chimiques.

Les films métalliques présentent une grande surface par rapport à leur masse et par conséquent sont très accessibles à l'action de l'oxygène provenant soit de l'atmosphère résiduelle de l'ampoule, soit du support. En supposant que chaque molécule qui arrive reste liée au métal du dépôt, on peut évaluer le temps minimum nécessaire à l'oxydation totale.

Pour un dépôt de Mo d'une épaisseur moyenne de 10 Å, le nombre n_1 d'atomes métalliques contenus dans 1 cm² de film supposé ayant la structure du métal massif est égal à $6,45.10^{15}$ atomes/cm². D'autre part, pour une pression de 10^{-4} mm. Hg d'oxygène dans l'ampoule contenant le dépôt, le nombre n' de molécules d'oxygène par centimètre cube est égal $3,56.10^{12}$.

La statistique de Maxwell permet de calculer le nombre n_2 de molécules d'oxygène qui frappent par seconde 1 cm² de film :

$$n_2 = \int_0^\infty u dn_u = n'(m/2\pi kT)^{1/2} \int_0 e^{-mu^2/2kT} u du = \frac{n'}{2}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

où u est la composante perpendiculaire à la surface du dépôt du vecteur vitesse, dn_u le nombre par centimètre cube de molécules pour lesquelles la composante de vitesse u est comprise entre u et $u + du$, m la masse d'une molécule d'oxygène.

A la température ordinaire ($T = 293^\circ$ K), $n_2 = 3,9.10^{16}$. Le nombre d'atomes d'oxygène liés au dépôt est par centimètre carré pour un film de Mo_2O_3 : $n_1.3/2 = 9,68.10^{15}$ et, par conséquent, le dépôt doit être oxydé en admettant tous les chocs actifs, après un temps de 0,12 seconde.

L'expérience a été réalisée sur un dépôt de Mo d'environ 10 Å, obtenu dans une grande ampoule. Le dépôt, après avoir été soumis à une pression d'oxygène sec de 10^{-4} mm. Hg, n'a pas cessé d'évoluer, bien que très faiblement, pendant un an et plus. Par contre, le même dépôt conservé au début dans un très bon vide cesse pratiquement d'évoluer au bout d'une semaine ; sa résistance reste constante jusqu'au moment où l'on remplit l'ampoule d'oxygène. Il est évident que l'oxydation se produit. Elle est faible pour de très basses pressions d'oxygène, et trop lente pour expliquer les variations rapides et irréversibles de certains métaux peu oxydables comme Ni, Ag, Au et Pt.

D'ailleurs, si l'oxydation était l'unique cause d'instabilité de la résistance du dépôt, on pourrait s'attendre à une meilleure stabilité pour les dépôts de métaux précieux comme le platine et l'or; or les résultats expérimentaux montrent au contraire pour ceux-ci une évolution importante par rapport aux métaux réfractaires très oxydables (Mo, Ta, W), conservés dans le vide. L'étude des films par diffraction électronique (21, 22) confirme l'état métallique du dépôt même extrêmement mince (10 Å) réalisé dans un très bon vide statique et exposé un certain temps à l'action de l'atmosphère. Il est évident que l'action chimique des gaz dans l'ampoule d'une part, et celle du support d'autre part, peut changer la résistance électrique du dépôt, mais pour les dépôts réalisés et conservés dans un bon vide statique, ces actions sont du deuxième et troisième ordre.

§ 15. — La cause primordiale de l'instabilité des dépôts est donc une modification physique. Celle-ci se présente sous deux aspects :

1° une modification interne des dépôts considérés comme continus et uniformes. C'est une transformation structurale ou recristallisation ; par exemple le passage de l'état amorphe à l'état cristallin (Kramer) ;

2° une modification externe. Elle se traduit par la transition de l'état continu à l'état discontinu ou par le passage de l'état discontinu instable à l'état discontinu stable.

Une première question se pose : quel est l'aspect initial du film dès sa formation et même pendant sa formation ? Nos expériences nous indiquent que, même dans des conditions rigoureusement identiques, on ne peut pas réaliser deux films de densité superficielle égale et de résistivité équivalente. Un abaissement de la température du support atténue les différences entre les résistivités des dépôts pour un métal donné. Pour différents métaux, à une température donnée, cette différence varie en sens inverse de leur température de fusion respective. Si l'on admet que la structure des dépôts réalisés dans des conditions identiques est la même et que les films sont uniformes et continus, on doit pouvoir trouver pour les résistances des dépôts des valeurs qui soient au moins du même ordre de grandeur. Or nos expériences nous donnent généralement des résultats opposés ; nous estimons donc que la plupart des films sont discontinus dès leur formation à l'échelle moléculaire au moins. Le calcul montre que la non-uniformité et la discontinuité des films ne peuvent résulter dans une certaine mesure du processus d'évaporation. En effet, en supposant que les atomes du métal évaporé ont les mêmes chances de se fixer sans possibilité de se déplacer dans un endroit quelconque du support et, de plus, que le support possède N places susceptibles de recevoir les atomes arrivant dans une couche monoatomique, nous pourrons calculer pour une case quelconque du support la probabilité de ne pas recevoir d'atomes ou de recevoir un certain nombre d'atomes. Pour une case donnée, la probabilité de recevoir n'importe quel atome arrivant sur le support est $p = 1/N$ et la probabilité de ne pas le recevoir est $q = \frac{(N-1)}{N}$. Pour n atomes condensés, nous avons donc, d'après les principes de probabilités composées et totales, la formule suivante donnant la probabilité pour une case de ne pas recevoir d'atomes :

$$P_n^{(D)} = q^n = \left[\frac{N-1}{N}\right]^n = [(1 - 1/N)^N]^\alpha \qquad \text{où} \qquad \alpha = \frac{n}{N}$$

la probabilité de recevoir K atomes pour une case :

$$P_n^{(k)} = c_n^k P^k q^{n-k} = \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}\left(\frac{1}{N}\right)^k\left(\frac{N-1}{N}\right)^{n-k}$$

pour n et N grands et pour K petit :

$$P_n^{(D)} = \frac{1}{e^{\alpha}} = (0,37)^{\alpha}$$

$$P_n^{(k)} = \frac{\alpha^k}{k!}\left(\frac{1}{e}\right)^{\alpha} = \frac{\alpha^k}{k!}(0,37)^{\alpha}.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ces probabilités pour différentes valeurs de α.

α	$Pn^{(0)}$	$Pn^{(1)}$	$Pn^{(2)}$	$Pn^{(3)}$	$Pn^{(4)}$	$Pn^{(5)}$
1/2	0,61	0,304	0,078	0,013	0,001	0,000
1	0,37	0,37	0,18	0,06	0,01 (5)	0,003
3	0,05	0,15	0,23	0,23	0,17	0,1
5	0,007	0,035	0,086	0,143	0,175	0,175

D'après ce tableau on voit que les films dont « l'épaisseur » est inférieure au diamètre atomique sont composés pratiquement d'atomes isolés. Pour un dépôt de quelques Å un tiers de la surface du support peut être non recouvert et pour les films dont « l'épaisseur » dépasse 10 Å la presque totalité de la surface est recouverte. Les fluctuations de l'épaisseur à l'échelle moléculaire sont assez importantes mais chaque élément du support comporte la même proportion de cases occupées par 0, 1 ou plusieurs atomes; le nombre total des atomes dans chaque élément étant évidemment le même.

Les fluctuations de l'épaisseur à l'échelle moléculaire ne sont pas visibles à l'ultra-microscope (23, 24), ni même au microscope électronique (21, 25) et le film apparaît uniforme. D'autre part, ces fluctuations n'ont, comme l'expérience le montre, aucune influence sur la résistance des dépôts qui réalisés dans les mêmes conditions, avec la même quantité de métal, ont des valeurs très rapprochées pour les métaux réfractaires déposés à température ordinaire et pour d'autres métaux déposés à température assez basse. Cependant, le nombre de distributions possibles, relatif à l'occupation des cases du support par les différents groupes d'atomes (0, 1, 2 ou k atomes) est évidemment :

$$\frac{N!}{N_0!\,N_1!\,N_2!}$$

où N_0, N_1, ... sont respectivement le nombre de cases du support occupées par 0, 1, 2 ou k atomes superposés. Cette valeur, calculée à l'aide de la formule de Stirling, est toujours assez élevée.

Donc, la discordance dans les valeurs des résistances des dépôts réalisés dans les mêmes conditions et avec les mêmes masses métalli-

ques déposées, pour les métaux non réfractaires, a son origine dans la discontinuité ou la non-uniformité du film *qui ne sont plus à l'échelle moléculaire.*

Cette discontinuité est d'un ordre plus élevé. L'observation démontre qu'elle n'est généralement pas d'ordre macroscopique (21, 26, 27); elle est, par conséquent, d'ordre microscopique ou submicroscopique.

Il est bien évident que, pour qu'un dépôt puisse passer d'un état non uniforme à l'échelle moléculaire (résultant du calcul des probabilités) à un état discontinu à l'échelle microscopique, il faut que les atomes se déplacent. On est donc amené à penser qu'il y a un déplacement d'atomes évaporés. C'est cette mobilité des atomes qui doit transformer le film uniforme en un film discontinu (28, 29).

§ 16. — D'après Frenkel (30), la durée moyenne du séjour d'un atome adsorbé est exprimée par la formule :

$$\tau = \tau_0 e^{u_0/kT} \tag{8}$$

où τ_0 est la période d'oscillation d'un atome autour de sa position d'équilibre dans un plan perpendiculaire à la surface et u_0 la chaleur latente de vaporisation de cet atome. Si le nombre ν des atomes qui atteignent la surface n'est pas trop grand, il est compensé par le nombre n/τ d'atomes réévaporés et le nombre d'atomes adsorbés reste invariable.

L'auteur distingue deux cas :

1° L'affinité des atomes adsorbés est plus grande entre eux que par rapport aux atomes de la surface. Dans ce cas, pour $\nu \geqslant \nu_k$ ou pour $T \leqslant T_k$ les atomes adsorbés se groupent d'abord deux par deux, puis par agrégats plus importants. Par conséquent, le travail d'évaporation des atomes augmente et la formule (8) doit être remplacée par :

$$\tau^{(i)} = \tau_0^{(i)} e^{(u_0 + i\Delta u_1)/kT} \tag{9}$$

où $\tau^{(i)}$ représente la durée du séjour d'un atome entouré par i autres atomes et Δu_1 le travail de séparation d'une paire d'atomes.

Le nombre d'atomes sublimés du support décroît car $n/\tau^{(i)} < n/\tau$ et le dépôt se forme plus aisément.

Au contraire, si $\nu < \nu_k$ les atomes n'arrivent plus à former d'agrégats. Pratiquement, ils s'évaporent dès leur arrivée et on ne peut réaliser de film adsorbé dans ces conditions.

2° L'affinité des atomes adsorbés est plus petite entre eux que par rapport aux atomes du support. Dans ce cas, on obtient des dépôts monoatomiques homogènes pour des températures plus élevées.

Si l'on suppose que les formules (8) et (9) expriment aussi le temps moyen pendant lequel l'atome oscille autour de sa position d'équilibre avant de se déplacer dans le film même, le travail nécessaire à

son déplacement est évidemment plus petit que celui nécessaire à sa sublimation. Nous pouvons donc interpréter l'instabilité très grande des dépôts extrêmement minces, observée expérimentalement. Pour une couche très mince, on peut en effet considérer les atomes comme isolés et appliquer la formule (8). Le dépôt évolue d'abord très vite puis très lentement à cause de la formation d'agrégats car le départ d'un atome est d'autant moins probable à une température donnée que l'agrégat est plus grand (formule 9). L'élévation de la température peut conduire à la disparition des petits agrégats tandis qu'il se forme des agrégats plus grands et moins nombreux sur le support ; ceci est observé pour les métaux à point de fusion peu élevé, déposés à la température ordinaire.

Une explication semblable peut être donnée par une théorie basée sur les travaux de Lenhard-Jones (31). D'après cette théorie un atome adsorbé est retenu par un champ de forces qui crée un potentiel en chaque point ; mais la surface présente des points de potentiels très faibles, séparés par des barrières de potentiels. Chaque atome adsorbé se trouve au fond du trou où l'énergie potentielle est minimum. Il effectue autour de cette position une oscillation harmonique à trois dimensions de fréquence ν. Cet atome peut échapper à l'influence de la surface, s'il possède une énergie supérieure à L_s, chaleur moyenne d'évaporation d'un atome de la surface ; cependant, pour pouvoir se déplacer librement sur la surface, l'atome a besoin d'une énergie L_0 beaucoup plus faible que L_s. L'énergie L_0 doit permettre à l'atome de surmonter les plus hautes barrières de potentiel. Il peut se mouvoir librement jusqu'à ce qu'il n'ait pas perdu cette énergie. Etant donné que $L_0 < L_s$, ce mouvement est possible à une température inférieure à celle d'évaporation. Il est évident que la hauteur de ces barrières dépend des interactions entre les atomes adsorbés et les atomes de la surface et qu'elle peut varier d'un cas à l'autre.

Lenhard-Jones a supposé une très faible densité d'atomes adsorbés. Cependant sa théorie peut être appliquée à nos dépôts car la mobilité concerne surtout des atomes de la couche superficielle et les couches inférieures peuvent être considérées comme support. Le mouvement des atomes métalliques, évaporés même sur une surface froide, a été constaté expérimentalement par plusieurs auteurs (32, 33, 34, 35) et invoqué souvent comme cause de l'instabilité des dépôts métalliques très minces, étant donné que cette mobilité conduit à la granulation de ceux-ci. Les variations irréversibles du dépôt très mince peuvent être interprétées dans le sens des théories précédentes.

Pour les atomes des métaux réfractaires Ta et W, les déplacements des atomes sont très peu probables et généralement les agrégats ne se formeraient pas. Cependant, pour ces derniers dépôts, et pour d'autres, pour lesquels l'adhésion de la première couche au

support est grande, les agrégats peuvent se former dans les couches suivantes où l'action du support devient négligeable. Nous estimons que la plupart de nos dépôts plus épais sont continus dans leur partie inférieure et discontinus dans leur partie supérieure. Les dépôts du 3e groupe : Cu, Ag, Au et Al peuvent être discontinus dès le début.

§ 17. — Dans la partie expérimentale, nous avons aussi décrit les variations irréversibles provoquées soit par un traitement thermique, soit par les gaz, soit par un bombardement électronique.

Toutes ces actions apportent au dépôt de l'énergie sous forme de chaleur ou sous une autre forme. Le dépôt peut changer de structure (un dépôt amorphe peut devenir cristallin) et d'aspect. Nous ne nous occuperons que de l'aspect.

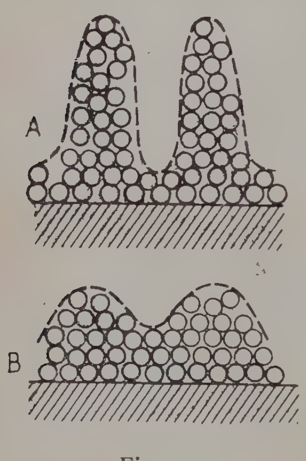


Fig. 19.

Il résulte du paragraphe précédent que certains dépôts peuvent, dans certaines conditions, présenter l'aspect indiqué sur la figure 19 A. Il est évident que cet aspect ne peut résulter du processus de l'évaporation car il est difficile d'admettre que les atomes arrivants sont attirés par les sommets ou cimes des agrégats qui se sont formés. Et si on admet que les agrégats de cette forme peuvent exister, il faut admettre que les atomes se déplacent vers le sommet. Ce déplacement ne peut se produire que dans les cas où l'énergie de liaison d'un atome au sommet est plus grande que celle des parois. L'atome, qui se dépose sur les parois latérales ou sur les supports, se déplace et finit par être retenu par le sommet où le travail de séparation de l'atome est relativement grand. Il y a des travaux expérimentaux (34, 35, 36) qui prouvent l'existence de cette forme de condensation des métaux ou d'autres substances à partir de leurs vapeurs.

Un dépôt de cette forme présente un système tout à fait instable au point de vue thermodynamique. L'énergie libre $F = E - TS$ de ce système est certainement loin de sa valeur minimum. Pour se rendre compte de cela, il suffit de remarquer que les surfaces des agrégats si allongés dans le sens de la hauteur sont loin de présenter un minimum ; il en est de même de leur énergie libre superficielle $S\gamma$ (S surface, γ tension superficielle).

Cette énergie fait partie de l'énergie libre du système thermodynamique qui est le dépôt considéré. Mais le passage à l'état plus

stable, caractérisé par une surface plus faible des agrégats, nécessite une énergie d'activation, étant donné que les forces de liaison interatomique s'y opposent. Cette énergie peut être fournie par toutes les actions mentionnées au début de ce paragraphe et les dépôts changent d'aspect comme le montre la figure 19 B.

Rappelons que Cabrera et Terrien (37, 38) ont traité par la thermodynamique l'aspect du film.

B. — VARIATIONS RÉVERSIBLES DE LA RÉSISTANCE DU DÉPOT

(Mécanisme de la conduction des dépôts métalliques très minces).

§ 18. Diminution du libre parcours des électrons de conduction dans les lames minces. — Il est évident que l'épaisseur du film qui est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons dans le métal massif, ou même beaucoup inférieure, peut avoir une influence remarquable sur la résistivité du film. En effet, dans une pellicule mince les électrons qui se meuvent dans une direction inclinée par rapport aux plans limitant les films n'ont pas de chance de parcourir entièrement leur libre parcours.

Divers auteurs ont fait des hypothèses sur le mode de collision et de réflexion des électrons dont le libre parcours aboutit à la surface du film.

Ils ont établi des formules, assez analogues d'ailleurs, entre le libre parcours moyen des électrons dans les films et dans le métal massif. Ces formules sont, pour une épaisseur du film inférieure au libre parcours moyen des électrons dans le métal :

J. J. Thomson (39) $l' = d\left(3/4 + 1/3 \log \frac{l}{d}\right)$ (10)

A. C. B. Lovell (40) $l' = d\left(1 + \log \frac{l}{a}\right)$ (11)

K. Fuchs (41) $l' = 3/4\left((1 - r)d \log \frac{l}{a}\right)$ (12)

où r est la fraction des électrons réfléchis élastiquement sur les surfaces, r est considéré comme un paramètre inconnu.

R. B. Dingle (42) :

$$l' = d - 1/4 . d^2/l(\ln l/d - c + 2 \ln 2 + 1). \quad (13)$$

Dans toutes ces formules l' et l sont respectivement le libre parcours moyen dans le film et le libre parcours moyen dans un métal massif, et d l'épaisseur du film.

Toutes ces formules expriment un fait facile à concevoir : le libre

parcours moyen des électrons de conduction des lames métalliques minces dépend peu de la température ; il est surtout déterminé par l'épaisseur du film : en effet l' ne dépend de la température que par l'intermédiaire de l, seulement dans le facteur $\log . l/d$; de plus la formule de l' comporte généralement un terme qui ne dépend pas de la température (l varie pour les métaux massifs d'une façon inversement proportionnelle à T). Les variations de l' en fonction de la température sont relativement faibles : par exemple, d'après la formule (11), l' double sa valeur lorsque l devient dix fois plus grande. D'autre part, toutes ces formules ont été établies en supposant que les perturbations subies par les réseaux du film ne sont pas plus importantes que dans le cas d'un métal massif. Si au contraire on prend en considération le phénomène de distorsion, probablement plus intense dans un film supposé cristallin mais au réseau très perturbé, on peut admettre que le libre parcours varie très peu avec la température (règle de Matthiessen).

Deux phénomènes peuvent donc expliquer la forte résistivité et le faible coefficient de température des films relativement épais (100 Å ou plus) : la diminution du libre parcours causée par la faible épaisseur du film et la distorsion du réseau qui se produit généralement dans les films minces. Cependant, cette théorie ne permet pas de rendre compte de la valeur négative du coefficient de température de la résistance des films très minces étudiés par nous ; la résistivité $\rho = \frac{mv}{\varepsilon^2 n} . 1/l'$ variant en sens inverse du libre parcours, ce dernier devrait croître avec la température, ce qui est évidemment impossible. Par conséquent, cette théorie perd toute sa validité pour les films d'une épaisseur de 10 Å.

§ **19. Discontinuité des films.** — En mécanique ondulatoire la probabilité de traverser la barrière de potentiel pour des particules dont l'énergie E est inférieure à la hauteur de la barrière V et la probabilité d'être réfléchies, pour des particules dont l'énergie E est supérieure à V, ne sont pas nulles.

La transmission et la réflexion d'une particule pour une barrière quelconque de potentiel se ramènent à la considération des ondes associées transmises, réfléchies et résultantes dont les fonctions d'onde vérifient une équation de Schrödinger de la forme :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathrm{E} - \mathrm{U})\psi = 0$$

car, comme on le sait, la probabilité de présence d'une particule dans l'élément dx est égale à :

$$|\psi|^2 dx = \psi\psi^* dx.$$

On a déjà fait les calculs des coefficients de transmission et de réflexion pour différentes formes de barrières (43, 44, 45). A cause des discontinuités la résistivité du film réside dans les contacts entre les grains. Dans ce paragraphe, nous supposons que les barrières entre les grains sont assez étroites pour que les électrons puissent les traverser par effet tunnel ; Frenkel (46), Holm et Kirschstein (47) et d'autres (48, 49) ont traité ce problème.

Dans ce cas, le rapport de la conductivité spécifique σ_b de l'espace entre les grains supposés métalliques et de la conductivité σ du métal massif est approximativement :

$$\frac{\sigma_b}{\sigma} = \frac{a}{l} \cdot e^{-\beta a \sqrt{\chi}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{4\pi}{h} \cdot \sqrt{2m} \qquad (14)$$

en moyenne :

$$\sigma_b = \sigma \frac{a}{l} \cdot e^{-2,4a} = \sigma \cdot \frac{a}{l} \cdot 10^{-1,04a} \qquad (15)$$

où m, l et χ sont respectivement la masse, le libre parcours et le travail de sortie d'un électron ; h la constante de Planck ; a distance entre deux grains.

A la température ordinaire l est de l'ordre de 100 Å, donc pour $a = 10$ Å :

$$\sigma_b = \sigma \cdot 10^{-10}.$$

La conductivité théorique, calculée d'après la théorie de Frenkel, est 10^4 fois plus faible que celle trouvée expérimentalement en supposant la largeur des brèches séparant les agrégats égale à 10 Å. Pour obtenir l'ordre de grandeur de la conductivité trouvée par l'expérience, il faut admettre que la distance entre les agrégats est 4 Å. Mais dans ce cas la discontinuité du film n'est plus évidente, étant donné que les distances interatomiques dans un réseau sont de cet ordre de grandeur.

A. Sommerfeld et H. Bethe (48) ont proposé une autre formule approchée qui semble plus conciliable avec nos résultats en ce qui concerne l'ordre de grandeur de la résistivité de nos dépôts à la température ordinaire.

Holm (50), en collaboration avec Kirschstein (47), a entrepris un calcul plus précis de la résistance de contact. Tout d'abord il a remplacé la barrière rectangulaire par une barrière arrondie par les forces images.

La formule proposée par ces auteurs donne un ordre de grandeur relativement exact de la conductivité de nos dépôts à la température ordinaire, même si le travail de sortie est égal à la valeur normalement admise pour le métal donné.

Cependant les relations citées dans ce paragraphe ne permettent pas d'interpréter les variations de la résistance des dépôts avec la

température. La résistivité du film métallique ne doit pas varier avec la température, étant donné que l'effet tunnel ne dépend pas de la température. Cependant Frenkel avait déjà remarqué que le coefficient négatif de la résistance du dépôt métallique peut être expliqué par les variations de la largeur de la barrière avec la température.

En effet, les métaux se dilatent généralement plus que les diélectriques qui servent de support aux dépôts. Si l'on désigne par $\bar{\gamma} = \gamma_m - \gamma_s$ le coefficient relatif de dilatation des grains et par L la longueur de ces derniers, la largeur de la barrière est une fonction linéaire de la température :

$$a = a_0 - \bar{\gamma}\text{LT}. \qquad (18)$$

Par conséquent, la conductivité du dépôt est d'après (14) une fonction exponentielle de la température de la forme :

$$\sigma_b = \left(\sigma . \frac{a_0 - \bar{\gamma}\text{LT}}{l} . e^{-\beta a_0 \sqrt{\chi}}\right) . e^{\beta\bar{\gamma}\text{L}\sqrt{\chi}\text{T}}$$

$$\sigma_b = \text{A}e^{\text{BT}}. \qquad (16)$$

Cette dernière relation est utilisée par Mlle Simpson (52) pour exprimer les variations de la conductivité en fonction de la température des dépôts de SePb. Mais (16) ne saurait expliquer notre relation expérimentale usuelle.

Nous avons constaté cependant que certains dépôts plus épais, étudiés par nous, non représentables par la formule usuelle (5, 1re partie) correspondent, avec une bonne approximation, à la formule (16).

§ 20. — **Tentative d'interprétation.** — On suppose que le film est formé de grains très petits, qu'entre deux grains le travail de passage d'un électron φ est inférieur à 0,1 eV [1], et l'effet tunnel négligeable, et qu'en outre, la conductivité du film est pratiquement égale à celle des lacunes.

En l'absence de champ électrique, le nombre d'électrons qui traversent dans les deux sens la barrière de potentiel d'une lacune est :

$$n_1 = n_2 = \int_{\varphi} \text{D}(\text{W}_x)\text{N}(\text{W}_x)d\text{W}_x$$

où $\text{N}(\text{W}_x)d\text{W}_x$ est le nombre d'électrons arrivant par seconde sur l'unité de surface de la barrière et dont l'énergie suivant OX est

[1] La cause de la faible valeur de φ peut être en relation avec la petitesse des grains, avec leur structure et leur faible écartement.

comprise entre W_x et $W_x + dW_x$; $D(W_x)$ est la fonction de transmission égale dans notre cas à o pour $W_x < \varphi$ et à 1 pour $W_x > \varphi$. Comme zéro d'énergie potentielle on peut poser ou le fond de la bande de conduction ou le potentiel interne des grains suivant que ces derniers sont considérés comme semi-conducteurs ou comme métaux.

En présence d'un champ F (fig. 20) la densité du courant i à travers la barrière de largeur a, est :

$$i = \varepsilon \int_{\varphi-\Delta\varphi}^{\infty} N(W_x)dW_x - \varepsilon \int_{\varphi-\Delta\varphi+\varepsilon aF}^{\infty} N(W_x)dW_x = \int_{\varphi-\Delta\varphi}^{\varphi-\Delta\varphi+\varepsilon aF} N(W_x)dW_x.$$

D'où la conductibilité de la barrière : $\sigma = iF^{-1}$.

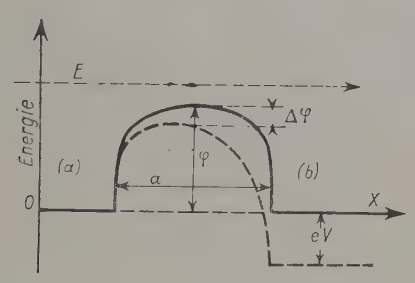


Fig. 20.

Nous considérerons deux cas suivant que les électrons libres d'un grain suivent la statistique de Maxwell (comme les semi-conducteurs) ou celle de Fermi (comme les métaux) (1).

Dans le premier cas :

$$N(W_x)dW_x = V_x f(V_x)dV_x = N.\left(\frac{m}{2\pi k}\right)^{1/2} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}}.V_x dV_x$$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube dans la bande de conduction d'un grain et $f(V_x)$ la fonction de distribution des vitesses V_x ; d'où :

$$\sigma = \varepsilon N \left(\frac{k}{2\pi m}\right)^{1/2} T^{1/2} e^{-\frac{\varphi-\Delta\varphi}{kT}}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon aF}{kT}}\right) F^{-1}. \qquad (17)$$

(1) Les grains ne doivent pas être trop petits pour qu'on puisse appliquer à leurs électrons une statistique quelconque.

Dans le 2e cas, un calcul analogue à celui de l'émission thermoionique (19, 52) conduit pour $W_x > \varphi > \mu$ (μ étant la limite de Fermi) à :

$$N(W_x)dW_x = \frac{4\pi mkT}{h^3} . e^{-\frac{W_x - \mu}{kT}} dW_x$$

$$\sigma = \varepsilon \frac{4\pi mk^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{\varphi - \Delta\varphi}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon aF}{kT}}\right) F^{-1}. \qquad (18)$$

Pour des films composés de grains très petits (de l'ordre de 100 Å) et pour des champs électriques pas trop forts, on obtient pour $T > 2^\circ$ K, les relations :

$$\frac{\varepsilon aF}{kT} \ll 1 \qquad \text{et} \qquad \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon aF}{kT}}\right) F^{-1} \# \frac{\varepsilon a}{kT}.$$

En effet, pour 1 cm. du film métallique nous avons 10^6 barrières, le potentiel est pour un champ moyen de 1 V/cm., la différence de potentiel entre deux grains est 10^{-6} V. De même, $KT > 1,7 . 10^{-4}$ εV pour $T > 2^\circ$ K.

Les formules (17) et (18) deviennent respectivement :

$$\sigma = AaNT^{-1/2} e^{-\frac{\varphi - \Delta\varphi}{kT}} \qquad (19)$$

$$\sigma = BaT . e^{-\frac{\varphi - \Delta\varphi}{kT}}. \qquad (20)$$

Dans (19), N varie avec T comme pour les semi-conducteurs et (19) devient :

$$\sigma = A_1 a T^{1/4} e^{-\frac{\varphi - \Delta\varphi}{kT}}. \qquad (21)$$

Les deux relations (20) et (21) concordent assez bien avec nos résultats ; toutefois, selon (20) l'exposant n de T ne peut pas être inférieur à 1 (a pouvant être fonction de T peut accroître n), alors qu'on observe généralement : $n < 1$; donc il faudrait préférer la relation (21) et en conclure que les électrons des agrégats peuvent suivre la statistique de Maxwell.

Mais nous ne voulons pas trancher cette question définitivement et nous utiliserons par suite l'expression générale :

$$\sigma = AT^n e^{-\frac{\varphi - \Delta\varphi}{kT}}. \qquad (22)$$

L'adsorption de gaz peut causer un accroissement de la conductivité en abaissant d'une part le travail de passage φ des électrons de

conductivité et en accroissant, d'autre part, la Cte A par diffusion des gaz à l'intérieur des agrégats.

Pour expliquer l'effet des champs électriques appliqués, nous exprimerons la formule (22) sous forme logarithmique :

$$\log [\sigma(F)/\sigma(O)] = \Delta\varphi/kT . \log e \quad (23)$$

où $\sigma(F)$ et $\sigma(O)$ sont respectivement la conductivité mesurée sous un champ moyen nul et sous un champ moyen F(V/cm.).

L'expérience nous a montré que pour les champs moyens, variant de quelques V/cm. à quelques dizaines de V/cm., $\Delta\varphi$ est une fonction linéaire de $F^{1/2}$; il est par conséquent tout naturel de relier l'abaissement de la barrière de potentiel entre les grains sous l'action du champ à l'effet Schottky (53, 54, 55). On sait que ce dernier effet étudié dans le cas de l'émission thermoionique conduit à un abaissement du travail de sortie :

$$\Delta\varphi = \varepsilon^{3/2} F^{1/2}.$$

Dans le cas étudié dans ce paragraphe, la largeur des barrières est assez importante et l'action des grains II sur les électrons au voisinage des grains I peut être négligée. Donc, en effectuant le calcul numérique, nous obtenons :

$$\log [\sigma(F)/\sigma(O)] = (1{,}905/T) . F^{1/2}. \quad (24)$$

Les courbes expérimentales $\log [\sigma(F)/\sigma(O)] = f(F^{1/2})$ ne sont des droites que pour des champs compris entre quelques V/cm. et quelques dizaines de V/cm. $\theta' = 2{,}3 \mid \Delta \log R/F^{1/2} \mid$. T est de l'ordre de quelques unités. La valeur théorique de θ' est évidemment $1{,}905 . 2{,}3 = 4°4$ K/V$^{1/2}$ cm$^{-1/2}$.

Il est facile d'expliquer les valeurs expérimentales supérieures de θ, en supposant que le champ réel entre les grains est supérieur au champ moyen V/L (où V est la différence de potentiel appliquée et L la longueur du film). Dans ce cas, en effet, θ' calculé avec le champ moyen est $K^{1/2}$ fois plus grand que θ' calculé avec le champ réel, K étant le rapport du champ réel au champ moyen. Par contre, les valeurs de θ' inférieures à 4°4 K/V$^{1/2}$ cm$^{-1/2}$ sont difficiles à expliquer. L'expérience montre qu'une constante diélectrique différente de 1 pourrait en être l'origine.

Pour les champs plus faibles, compris entre 0 et quelques V/cm., $\log [\sigma(F)/\sigma(O)]$ varie très peu avec le champ probablement d'une manière linéaire :

$$\log [\sigma(F)/\sigma(O)] \doteq C^{te} F. \quad (25)$$

De la comparaison des relations (23) et (25), il résulte que $\Delta\varphi$ doit être fonction linéaire des champs faibles. Mais comme on le sait (47)

pour les barrières arrondies et pour les champs très faibles $\Delta\varphi = V/2 = 1/2\ a\varepsilon F$ (voir fig. 21). La constante de la relation (25) est par conséquent égale à $\frac{a\varepsilon}{2kT}$, et pour $a = 30$ Å, elle est approximativement égale à 0,05/T. Donc à la température ordinaire les variations de la conductivité avec le champ appliqué de l'ordre de quelques volts sont négligeables.

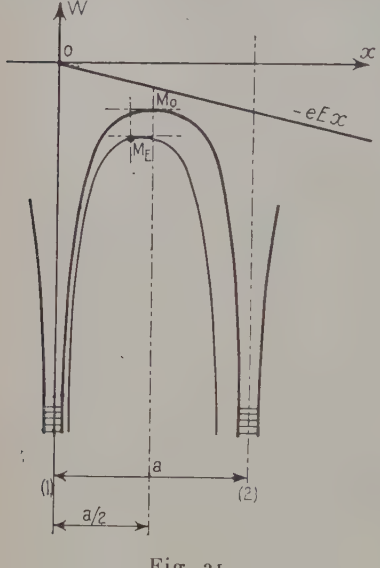


Fig. 21.

Nous avons vu qu'on observe, pour des champs plus forts, le phénomène de « saturation » : log σ croît moins vite que la relation (24) l'exige. Il est possible d'expliquer cet effet car la relation (22) ne peut être appliquée pour des champs relativement forts et pour des températures très basses pour lesquels on observe justement cet effet. Dans ce cas, dans le développement en série de $e^{-\frac{\varepsilon a F}{kT}}$, le terme $1/2\left(\frac{\varepsilon a F}{kT}\right)^2$ n'est plus négligeable et l'équation (24) doit être remplacée par :

$$\log\,[\sigma(F)/\sigma(O)] = \frac{1{,}905}{T}\,.\,F^{1/2} + \log\left(1 - \frac{\varepsilon a E}{2kT}\right). \qquad (26)$$

d'où l'effet de saturation que nous avons observé pour les très basses températures, comprises entre 20° K et 4° K, et pour des champs assez forts. En outre, il est possible que le courant qui traverse les barrières soit limité par la résistance non négligeable des grains.

§ 21. **Lames minces considérées comme semi-conducteurs.** — Jusqu'à présent, nous avons discuté de la conductibilité des dépôts métalliques très minces, en supposant un grand nombre d'électrons de conduction par grain. Cette supposition n'est certainement pas exacte pour des dépôts extrêmement minces pour lesquels la dimension d'un grain est de l'ordre de 10 Å.

Des tentatives d'une autre théorie ont été faites par De Boer et Kraak et par Suhrmann et Berndt. Ces auteurs, se basant sur les travaux de Wilson (56) et sur ceux de Slater (57), ont proposé l'interprétation suivante : les propriétés semi-conductrices des films métal-

liques très minces ou des films plus épais mais condensés aux basses températures proviennent du fait que d'une part les distances interatomiques dans le film sont plus grandes que celles du métal massif et, d'autre part, que chaque atome du dépôt est seulement entouré d'un petit nombre d'atomes voisins.

On constate que les bandes complètement occupées et celles non occupées se superposent dans le cas d'un cristal métallique pour lequel les distances interatomiques (*a*) (fig. 22) sont suffisamment faibles. Ces bandes peuvent être séparées par un intervalle fini d'énergie (E) dans le cas d'un film (*b*) pour lequel les distances interatomiques sont plus grandes. Si les deux bandes sont séparées, les électrons de la bande complètement occupée doivent être excités pour pouvoir traverser l'intervalle interdit d'énergie et passer dans la bande libre ; ils peuvent alors transformer leur énergie et prendre part à la conduc-

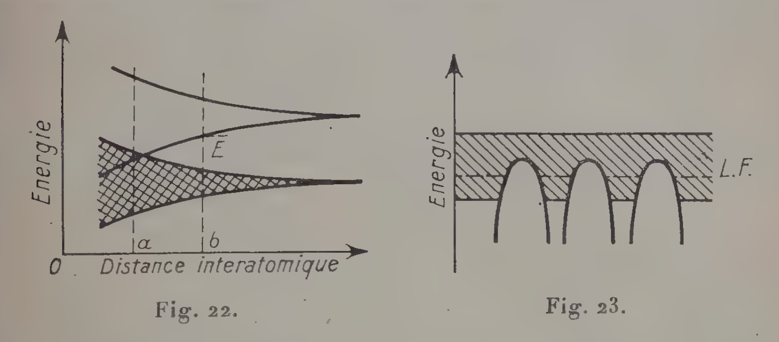


Fig. 22.

Fig. 23.

tion électrique. Il est évident que le schéma de la figure 22 ne peut expliquer les propriétés semi-conductrices des films de métaux dont la bande normale n'est pas complètement occupée comme les métaux alcalins. D'ailleurs, on n'a pas montré jusqu'ici les propriétés semi-conductrices de ces métaux. Au contraire, on sait qu'Appleyard et Lovell (58) ont montré la nature métallique des films même extrêmement minces des métaux alcalins, mais d'après la théorie de Hertzfeld (59) la conductibilité des métaux alcalins se conserve pour des distances interatomiques relativement grandes, étant donné que la réfraction moléculaire est de beaucoup supérieure au rapport de la masse moléculaire à la densité.

Il est certain que le schéma ci-dessus (fig. 22) ne peut être une base solide susceptible d'expliquer les propriétés non métalliques des couches métalliques très minces. Pour cela il faut établir une théorie plus complète. Mais on peut chercher une autre origine, encore plus générale, des propriétés semi-conductrices des couches minces : le problème du mouvement d'un électron dans un champ périodique à une dimension a été étudié par plusieurs auteurs (60, 61, 62, 63). Il

résulte de ces études que les niveaux quantiques des électrons se dispersent en bandes d'énergie séparées par des intervalles à énergies interdites et si l'on suppose que le même phénomène se produit pour des électrons se mouvant dans un champ périodique à deux dimensions on pourrait assimiler les couches très minces à des semi-conducteurs et on pourrait alors parler d'un semi-conducteur intrinsèque. Dans ce cas, l'interprétation de l'énergie d'activation serait la même que dans un semi-conducteur normal [1].

Pour calculer la conductivité, nous pouvons partir comme toujours de la relation bien connue $\sigma \doteq \varepsilon n v$ où n est le nombre d'électrons dans la bande de conduction et v la charge et la mobilité d'un électron.

En supposant que la mobilité d'un électron est pratiquement constante pour un film très mince, il nous reste à calculer n. On peut calculer ce nombre de la même façon que dans le cas d'un semi-conducteur (64). Donc :

$$n = C^{te} N^{1/2} T^{3/4} e^{-E/2kT} \qquad (30)$$

N est le nombre d'atomes ou de centres, par centimètre cube de film, qui peuvent donner des électrons de conduction. Par suite, la formule pour la conductivité est :

$$\sigma = AT^{3/4} e^{-E/2kT} \quad \text{où} \quad A = C^{te} N^{1/2} \varepsilon . v. \qquad (31)$$

Cette relation ressemble beaucoup à celle qui est obtenue par l'expérience.

Nous avons traité nos dépôts comme semi-conducteurs intrinsèques mais l'expérience prouve que la conductivité de ces dépôts croît avec l'adsorption des gaz. Nous pouvons donc imaginer que les gaz adsorbés créent, juste au-dessous de la bande de conduction ou au-dessous de la bande normale du dépôt, des niveaux supplémentaires d'énergie, d'où accroissement de la conductivité (fig. 24). Dans le premier cas, le gaz doit être électropositif par rapport au métal du film et il sera la source d'électrons libres (semi-conducteurs par excès). Dans le deuxième cas, le gaz étant électronégatif va loger dans les niveaux nouvellement créés les électrons de la bande normale occupée et permettre la conduction par trous.

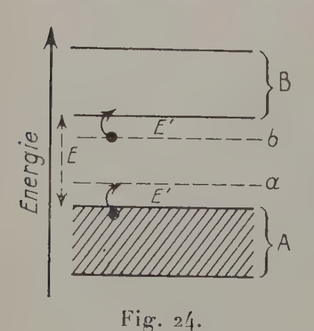


Fig. 24.

[1] L'énergie d'activation peut être interprétée d'après De Boer et Kraak (8) par la figure 23, où la limite de Fermi (L. F.) se trouve au-dessous des maxima entre les atomes du dépôt.

Si nous désignons la distance énergétique des niveaux nouvellement créés (a), (b), de la bande de conduction (B) ou de la bande normale (A) par E′, le nombre des nouveaux porteurs d'électricité (électrons ou trous) est donné par (65) :

$$n_1 = (2)N_1^{1/2}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)e^{-E_1/2kT}$$

où N_1 est le nombre de centres d'impuretés par centimètre cube et la nouvelle formule de la conductivité est :

$$\sigma = AT^{3/4}e^{-E/2kT} + A_1T^{3/4}e^{-E_1/2kT} \qquad (32)$$

où A_1 est fonction du nombre de centres d'impuretés et de la mobilité V_1 qui peut être différente de v s'il s'agit de trous dans la bande de conduction. L'énergie E′ est très inférieure à E. Cette dernière formule explique très bien, dans certains cas, une plus forte courbure de $\log R = f(1/T)$.

Aux très basses températures la conductivité peut être due surtout aux centres d'impuretés dont les niveaux d'énergie se trouvent à des distances très faibles des bandes en question. La température, au voisinage de laquelle la courbe $R = f(1/T)$ varie rapidement, dépend du rapport A/A_1.

D'après ce qui précède, il est donc possible d'expliquer les résultats expérimentaux concernant les variations de la conductibilité en fonction de la température et de la quantité de gaz adsorbé, par un simple modèle de semi-conducteurs ; mais il sera assez difficile d'expliquer l'effet du champ électrique sur la conductivité électrique du dépôt. L'expérience nous a montré que cet effet ressemble beaucoup à celui de Schottky pour un champ électrique moyen.

On a récemment publié beaucoup de travaux sur la non-vérification de la loi d'Ohm pour des semi-conducteurs et surtout pour leurs complexes (agglomérats de grains semi-conducteurs) (cf. bibliographie donnée par Teszner (66) et aussi (67, 68)). Cependant, nous constatons que toutes les formules valables pour les semi-conducteurs où leurs complexes sont assez différentes de l'expression expérimentale trouvée par nous pour les dépôts métalliques très minces.

Il est donc évident que l'on ne peut expliquer l'effet du champ électrique observé par nous par une théorie simple, à moins d'admettre la discontinuité du film. Il est vrai que l'observation au microscope électronique faite par divers auteurs révèle une certaine discontinuité, fonction du point de fusion du métal ; la grandeur des interstices entre les agrégats peut être de l'ordre de 10 Å, de 100 Å ou de 1 000 Å. Nous supposerons donc provisoirement que la première couche qui adhère bien au support est continue et amorphe (au moins sur un support amorphe) et que c'est seulement lorsque l'épaisseur croît que l'action du support devient négligeable et que les atomes peuvent se mouvoir plus aisément et former des agrégats. Les « fenêtres »

observées par Andrade et Andrade et Martindal (23, 24), où il semblait à première vue ne plus y avoir d'atomes de métal, se sont en réalité révélées parsemées d'agrégats plus petits par l'observation à une température plus élevée. Ce phénomène pourrait être considéré comme une confirmation de notre supposition, mais il est évident que dans le cas d'un métal présentant une faible affinité vis-à-vis du support, le film peut être discontinu dès le début de sa formation.

La figure 25 indique les deux zones du film : la zone I est continue et amorphe, la zone II est discontinue, composée d'agrégats cristallins ou peut-être amorphes.

D'après cette figure il est clair que la zone II sera surtout sensible aux champs électriques et tous les raisonnements des paragraphes 19, 20 peuvent être appliqués pour expliquer l'abaissement des barrières par l'effet de Schottky. La zone I, qui peut être de très faible conductivité, sera très peu sensible aux actions des champs ; elle ne peut perturber l'effet du champ qu'aux très faibles potentiels puisque sa conductance est faible et indépendante du champ. Aux très basses températures, sa participation à la conductance est négligeable et l'effet Schottky est observé même aux très faibles potentiels. Il est possible de baser cette hypothèse sur le fait que les dépôts très minces sont très peu sensibles aux champs électriques appliqués tandis que les dépôts plus épais y sont fortement sensibles. Les premiers sont probablement continus et assez uniformes, tandis que les derniers peuvent présenter l'aspect donné par la figure 25, c'est-à-dire une structure discontinue au moins dans leur partie supérieure.

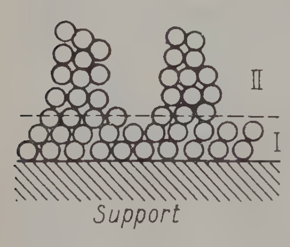


Fig. 25.

Conclusions. — L'explication de tous les phénomènes observés est assez difficile, étant donné que la théorie moderne de la conduction des corps solides s'occupe toujours des volumes à trois dimensions macroscopiques tandis que dans les films métalliques très minces une dimension est de l'ordre moléculaire et les deux autres d'ordre macroscopique.

La théorie des contacts peut dans certains cas expliquer les résultats expérimentaux à condition que le travail de passage d'un électron d'un grain à l'autre soit petit (de l'ordre du dixième de eV au maximum) et que le grain se trouve à une distance telle que la pénétration de la barrière par l'effet tunnel soit très faible. Dans ces conditions, les courants qui traversent les barrières ont les caractères d'un courant thermoionique.

Toutefois, la théorie des contacts sous n'importe quelle forme ne

peut être appliquée aux films très minces dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 Å et surtout aux films des métaux réfractaires car, d'une part la discontinuité des films n'est pas évidente (le microscope électronique d'après les publications existantes ne la révèle pas) et d'autre part dans un grain de l'ordre de 10 Å le nombre d'électrons est trop petit pour qu'on puisse lui appliquer une statistique quelconque.

Pour ces derniers films et pour les films continus en général, on peut envisager une autre interprétation de la conductivité analogue à celle des semi-conducteurs.

Nous estimons qu'il faut encore beaucoup de recherches expérimentales et aussi des recherches théoriques pour se rendre compte des phénomènes liés aux films très minces dont l'une des dimensions est de l'ordre moléculaire.

Il serait intéressant d'étudier en outre la question des bandes d'énergie dans un réseau régulier à deux dimensions. Ces résultats pourraient servir de base à l'interprétation des phénomènes liés aux couches très minces.

(Travail effectué au Laboratoire de Physique.
Enseignement à la Sorbonne.
Directeur : Professeur E. Darmois).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Faraday. — *Philos Trans.*, 1857, **147**, 145.
2. F. Joliot. — *Ann. de Phys.*, 1931, **15**, 433.
3. A. Fery. — *Ann. de Phys.*, 1933, **19**, 421.
4. A. Colombani. — *Ann. de Phys.*, 1944, **19**, 272.
5. H. Zahn et J. Kramer. — *Zs. f. Phys.*, 1933, **86**.
6. J. Kramer. — *Ann. der Phys.*, 1934, **19**, 37.
7. J. Kramer. — *Zs. f. Phys.*, 1937, **106**, 675, 692 ; 1939, **111**, 409, 423 ; 1949, **125**, 739.
8. H. J. De Boer et H. H. Kraak. — *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 941 ; 1937, **56**, 1103.
9. R. Suhrmann et W. Berndt. — *Phys. Zs.*, 1936, **37**, 146 ; *Zs. f. Phys.*, 1936, **106**, 354 ; 1940, **115**, 17.
10. S. Suhrmann et G. Barth. — *Phys. Zs.*, 1934, **35**, 971 ; 1935, **36**, 843 ; *Zs. f. Phys.*, 1936, **103**, 183.
11. V. E. Cosslett. — *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 121.
12. E. T. S. Appleard. — *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 118, Part III.
13. R. Suhrmann et H. Schnakenberg. — *Zs. f. Phys.*, 1942, **119**, 287.
14. R. Suhrmann et S. Pietrzyk. — *Zs. f. Phys.*, 1944, **122**, 600.
15. R. Meintosh, R. S. Haines et G. C. Benson. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 17.

16. W. H. Keesom. — *Helium,* Amsterdam, 1942.
17. J. A. Van Lammeren. — *Technik der tiefen Temperaturen,* Berlin, J. Springer, 1941.
18. R. Berman. — *Phys. Rev.,* 1949, **76**, 315.
19. E. Darmois. — *L'électron,* Paris, 1947.
20. De Bruyne. — *Proc. Roy. Soc.,* 1929, **120**, 423.
21. H. Levinstein. — *J. appl. Phys.,* 1949, **20**, 306.
22. H. A. Stahl. — *J. appl. Phys.,* 1949, **20**, 18.
23. E. N. Da C. Andrade. — *Trans. Faraday Soc.,* 1935, **31**, 1137.
24. E. N. Da C. Andrade et J. G. Martindale. — *Phil. Trans. Roy. Soc.,* London, 1935, **235**, 69.
25. R. G. Picard et O. S. Duffendack. — *J. appl. Phys.,* 1943, **14**, 291.
26. G. Hass. — *Phys. Rev.,* 1947, **72**, 174.
27. L. H. Germer. — *Phys. Rev.,* 1939, **56**, 58 ; 1942, **61**, 309.
28. J. B. Chariton et N. N. Semenow. — *Zs. f. Phys.,* 1924, **25**, 287.
29. J. D. Cockroft. — *Proc. Roy. Soc.,* 1928, **119**, 295.
30. J. Frenkel. — *Phys. Rev.,* 1924, **26**, 117.
31. J. E. Lennard-Jones. — *Trans. Faraday Soc.,* 1932, **28**, 333.
32. R. W. Ditchburn. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.,* 1933, **29**, 131.
33. K. I. Roulston. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.,* 1941, **37**, 440.
34. M. Volmer. — *Phys. Zs.,* 1921, **22**, 646.
35. Z. Gyulai. — *Zs. f. Phys.,* 1949, **125**, 1.
36. M. Volmer et J. Estermann. — *Zs. Phys.,* 1921, **7**, 13.
37. N. Cabrera et J. Terrien. — *Rev. d'Optique,* 1949, **28**, 635.
38. N. Cabrera. — *C. R.,* Paris, 1946, **222**, 950.
39. J. J. Thomson. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.,* 1901, **11**, 120, 560.
40. A. C. B. Lovell et H. H. Wills. — *Proc. Roy. Soc.,* 1936, **157**, 310.
41. K. Fuchs. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.,* 1938, **34**, 100.
42. R. B. Dingle. — *Proc. Roy. Soc.,* 1950, **201**, 546.
43. R. H. Fowler et L. Nordheim. — *Proc. Roy. Soc.* 1928, A, **119**, 173.
44. L. W. Nordheim. — *Zs. f. Phys.,* 1928, **46**, 833.
45. R. H. Fowler. — *Statistical Mechanics,* Cambridge, 1936.
46. J. Frenkel. — *Phys. Rev.,* 1930, **36**, 1604.
47. R. Holm et Kirschtein. — *Phys. Zs.,* 1935, **36**, 887.
48. A. Sommerfeld et H. Bethe. — *Electronentheorie der Metalle Hd. der Phys.,* Berlin, J. Springer, 1933.
49. I. W. Kurtschatow, T. Z. Kostina, L. T. Rusinow. — *Phys. Zs. der Sowjetunion,* 1935, **7**, 129.
50. R. Holm. — *Electric contacts,* Stockholm, 1946.
51. A. L. Reimann. — *Thermique Emission,* London, 1934.
52. O. Simpson. — *Nature,* 1947, **160**, 791.
53. W. Schottky. — *Zs. f. Phys.,* 1923, **14**, 63.
54. F. Seitz. — *The modern theorie of solids.* New York a. London, 1940.
55. R. H. Fowler. — *Statistical Mechanic,* Cambridge, 1936.
56. A. H. Wilson. — *Proc. Roy. Soc.,* 1931, **133**, 458 ; 1931, **134**, 277.
57. S. J. C. Slater. — *Rev. Mod. Phys.,* 1934, **6**, 209 ; *Phys. Rev.* 1934, **45**, 794.
58. E. T. S. Appleyard, A. C. B. Lovell, H. H. Wills. — *Proc. Roy. Soc.,* 1937, **158**, 718.

59. K. F. HERZFELD. — *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 701.
60 BRILLOUIN. — *J. Phys.*, 1930, **1**, 377.
61. P. M. MORSE. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1310.
62. R. PEIERLS. — *Ann. der Phys.*, 1930, **4**, 121.
63. F. HUND. — *Phys. S.*, 1935, **36**, 888.
64. A. F. JOFFE. — *Semi-conducteurs électroniques*, Paris, 1935.
65. N. F. MOTT et R. W. GUNNEY. — *Electronic Processes in ionic crystals*, Oxford, 1940.
66. S. TESZNER. — *Semi-conducteurs électroniques et complexss dérivés*, Paris, 1950.
67. C. ZENER. — *Proc. Roy. Soc.* 1934, A, **145**, 523.
68. Z. GYULAI et P. TOMKA. — *Zs f. Phys.*, 1949, **125**, 505.
69. D. H. BANGHAM, N. FAKHOURY et A. F. MOHAMED. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A, **147**, 152.
70. B. VODAR et MOSTOVETCH. — *C. R.*, 1948, **226**, 167.
71. E. DARMOIS, N. MOSTOVETCH et B. VODAR. — *C. R.*, 1949, **228**, 992.
72. N. MOSTOVETCH. — *C. R.*, 1949, **228**, 1702.
73. N. MOSTOVETCH. — *C. R.*, 1949, **228**, 1850.
74. P. LAINE, B. VODAR, N. MOSTOVETCH, M. BARBARON et R. SPONDLIN. — *C. R.*, 1949, **229**, 815.
75. N. MOSTOVETCH et B. VODAR. — *C. R.*, 1950, **230**, 934.
76. B. VODAR et N. MOSTOVETCH. — *C. R.*, 1950, **230**, 2008.
77. N. MOSTOVETCH et B. VODAR. — « Semiconducting Materials » (Reading Conference, édit. par H. K. Henish), *Butterworths Scientific Publ.*, 1951, p. 260-81.
78. N. MOSTOVETCH. — *C. R.* 1951, **233**, 360.

INTENSITÉ RAMAN ET STRUCTURE CHIMIQUE

Par Monique HARRAND

SOMMAIRE. — Les spectres Raman des poudres cristallines, obtenus à l'aide d'un nouveau montage, sont très intenses si les poudres sont colorées en jaune, à cause du rapprochement de la bande d'absorption de la radiation excitatrice : en particulier la raie du chromophore est très forte, par exemple la raie à 1 350 cm^{-1} du radical NO_2 dans le cas des dérivés halogénés du nitrobenzène.

Les spectres des poudres cristallines, chalcone et acides cinnamiques, ne possèdent que deux raies au lieu des trois attendues entre 1 600 et 1 800 cm^{-1} ; l'identification de la raie manquante à la raie du radical $C=O$ fut faite au moyen des dérivés à chaîne saturée, éthylénique ou acétylénique.

Tous ces spectres ayant montré que l'intensité des raies Raman dépendait de la structure chimique de la molécule, l'étude de divers liquides organiques a permis de définir cette relation. La comparaison des intensités des raies Raman, rapportées à une raie Rayleigh (intensités relatives) ou à l'excitation, en tenant compte de la diffusion Rayleigh (intensités absolues) a donné les résultats suivants : l'exaltation de l'intensité d'un spectre est liée à la présence dans la molécule de liaisons non saturées conjuguées ; cette exaltation se fait sentir sur les intensités absolues des raies Raman, sur l'intensité de la raie Rayleigh et sur l'intensité relative de certaines raies Raman (de C_6H_6, $C=C$, $C=O$ et $C\equiv C$) : l'effet d'une double liaison est plus important que celui d'une triple liaison ; l'exaltation qui croît avec le nombre d'atomes conjugués, peut être détruite par introduction d'un radical saturé.

L'étude théorique n'a été entreprise que pour la diffusion Rayleigh dont le calcul se ramène à celui des polarisabilités de la molécule pour lesquelles les équations de résolution ont été indiquées. Un exemple simple (du type cis butadiène) montre que la délocalisation des électrons π dans un système conjugué a pour conséquence d'augmenter la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de la molécule, et par suite la diffusion Rayleigh.

INTRODUCTION

Il suffit d'avoir fait un petit nombre de spectres Raman de substances différentes pour constater que leur facilité d'obtention est loin d'être la même pour tous, et ceci soit à l'état liquide, soit à l'état solide. L'intensité des spectres est extrêmement variable d'une substance à l'autre : là où un produit donne un bon spectre en quelques heures, un autre dans les mêmes conditions ne donnera rien ou presque rien ; quelquefois même une pose de plusieurs jours ne permettra pas d'obtenir son spectre. Ces propriétés sont souvent caractéristiques d'un groupe de substances. Alors que certaines familles de corps donnent des spectres intenses, d'autres ne fournissent dans les mêmes conditions que des spectres peu intenses. Nous nous sommes donc proposé de connaître la relation existant entre l'intensité du spectre Raman et la structure du corps qui le produit.

De plus, à côté de ce phénomène qui intéresse l'ensemble du spectre Raman, il en est un autre qui se rapporte à un très petit nombre de raies et qui d'ailleurs se superpose au premier : dans certains spectres, une ou plusieurs raies possèdent une intensité beaucoup plus forte que les autres raies. Ce phénomène est particulièrement net avec la chalcone ou l'aldéhyde cinnamique par exemple, le spectre de la chalcone est obtenu en 40 heures mais pour mesurer avec précision les deux raies les plus fortes, la pose ne doit durer que 7 heures, autrement il y a surexposition et les deux raies très proches l'une de l'autre sont presque confondues (Planche I-1).

S'il est facile d'observer ces deux phénomènes, qui sont d'ailleurs liés l'un à l'autre, il est plus difficile de les expliquer. Cependant l'influence des doubles liaisons conjuguées ne fait aucun doute et plusieurs auteurs avaient déjà constaté que la conjugaison des doubles liaisons augmentait l'intensité des spectres Raman : ainsi Bourguel (1) avait signalé qu'« on observe un renforcement parfois considérable de l'intensité du rayonnement diffusé, phénomène particulièrement net dans le cas de l'aldéhyde cinnamique et de l'acroléine pour lesquelles des poses de quelques minutes suffisent pour obtenir des spectres complets, alors que plusieurs heures sont nécessaires, dans le cas général et avec le même appareillage, pour obtenir le même résultat avec les carbures saturés... ou les éthyléniques simples ». Mais il n'a fait aucune mesure quantitative. De même, Mlle D. Biquard (2) obtient des poses Raman moins longues si les radicaux C_6H_5 ou C_6H_4 sont directement liés au radical CO que s'ils sont séparés par un CH_2. Kohlrausch (3) mentionne également que la conjugaison du groupe $C=C$ avec le groupe $C=O$ donne une

plus grande intensité aux deux raies fonctionnelles avec un abaissement de fréquence pour C=O, qui dépend du substituant. La conjugaison de deux liaisons C=C n'influe pas sur la valeur de la fréquence, alors qu'une triple liaison abaisse la fréquence de la double liaison avec laquelle elle est conjuguée.

Ceci donne un aperçu de la complexité du phénomène : l'exaltation de l'intensité pouvant coïncider avec un abaissement de fréquence ou au contraire en être indépendante.

Nous avons donc entrepris l'étude quantitative de cette exaltation qui jusqu'ici n'avait donné lieu à aucune mesure. Ce n'est qu'après nos premières publications (4) que nous avons eu connaissance d'un travail russe sur les intensités des diènes conjugués (5). Le Van Thoï et Golse ont également étudié le rapport entre la conjugaison et l'intensité des spectres Raman (6).

Après avoir mis au point un nouveau montage pour l'analyse de la lumière diffusée par les poudres cristallines (7), celui-ci s'est révélé particulièrement intéressant, puisqu'il permettait l'étude de substances solides que l'on ne voulait pas mettre en solution par crainte d'un changement de structure. Non seulement les poudres cristallines blanches, minérales ou organiques, ont donné de bons résultats, mais encore certaines poudres cristallines de couleur jaune, comme la chalcone ($C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5$), ont fourni des spectres très intenses. Cette exaltation de l'intensité du spectre pouvant être attribuée à un rapprochement de la bande d'absorption vers le visible (8), nous avons cherché à vérifier ceci sur d'autres corps colorés, dérivés halogénés du nitrobenzène : la raie caractéristique du radical chromophore est toujours très intense (9).

De plus on peut prévoir dans le domaine 1 600-1 700 cm^{-1} trois fréquences pour le spectre de la chalcone (une pour C_6H_5, une pour C=C et une pour C=O), or nous n'en avons observé que deux. Cette raie manquante est celle de C=O ainsi que l'a montré l'étude systématique des corps à chaîne saturée, éthylénique ou acétylénique, dérivés de la chalcone et de l'acide cinnamique (10). Cette étude a, en outre, mis en évidence la relation existant entre l'intensité d'un spectre Raman et la présence dans la substance de liaisons non saturées.

Comme il était difficile de faire des mesures précises et correctes sur les poudres cristallines, puisque la lumière diffusée dépend à la fois du tassement de la poudre dans la cuve et de la grosseur des cristaux, il nous a semblé préférable de prendre des liquides, ce qui avait également l'avantage de permettre d'avoir des corps de structure plus simple. Nous avons ainsi étudié des carbures benzéniques (4) et des aldéhydes aliphatiques et aromatiques (11). Mlle Biquard ayant constaté (12) que le spectre Raman de l'oxime de la diméthyl-

butylacétophénone $C_6H_5 - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - C(CH_3)_2 - C_4H_9$ avait une intensité beaucoup plus faible que celui de l'oxime de l'acétophénone $C_6H_5 - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - CH_3$, nous avons cherché le rapport qui existait entre l'intensité Raman et l'empêchement stérique à l'aide du pseudobutylstyrolène.

Nous avons ensuite étudié l'influence d'un radical saturé sur l'intensité d'un spectre, en utilisant des cinnamates méthylés ou halogénés sur la double liaison de la chaîne latérale (13). Mais dans ce cas l'encombrement du radical n'est pas seul à jouer un rôle sur l'intensité du spectre.

Grâce à l'ensemble de résultats fournis par ce travail il nous sera peut-être permis de tirer quelques conclusions relatives au rapport existant entre l'intensité d'un spectre Raman et la structure chimique du corps étudié.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES POUDRES CRISTALLINES

En 1945, nous avons mis au point un nouveau montage qui permet d'étudier facilement le spectre Raman des poudres cristallines. Le principe de ce dispositif est de recueillir la lumière diffusée dans le sens même de la lumière incidente, les filtres étant remplacés par un monochromateur (14) et la substance elle-même. Grâce à ce montage, il est possible d'étudier des substances que l'on ne peut pas obtenir à l'état de monocristaux de dimensions suffisantes, et que l'on ne peut pas ou ne veut pas mettre en solution : par exemple dans l'étude d'isomères qui risquent de se transformer par dissolution dans un solvant. Il est également possible d'étudier des corps dont on ne possède qu'une très faible quantité. Ce montage possède encore un avantage très important, celui de permettre l'étude de poudres cristallines légèrement colorées en jaune, bien que l'on utilise la radiation indigo du mercure $\lambda = 4\,358$ Å. Pour la description détaillée de cette méthode de poudres nous renvoyons à une publication antérieure (7*b*).

CHAPITRE PREMIER

APPLICATION AUX DÉRIVÉS DISUBSTITUÉS DU NITROBENZÈNE

Comme nous l'avons déjà dit nous avions remarqué en faisant le spectre de la chalcone qui est une poudre colorée en jaune, que celui-ci venait très bien mais surtout que deux raies étaient particulièrement fortes, celles-ci pouvant être attribuées au groupement chromophore (liaisons benzéniques conjuguées avec $C=O$). Nous avons été ainsi conduite à étudier toute une famille de substances plus ou moins colorées en jaune ayant pour groupement chromophore le radical NO_2.

Ces dérivés du nitrobenzène peuvent se séparer en deux groupes de formule brute : $C_6H_3NO_2X_2$ et $C_6H_3(NO_2)_2X$ où X est un halogène (Cl, Br ou I), et un dérivé mixte $C_6H_3NO_2ICl$. Suivant la position respective de ces trois radicaux on obtient les isomères suivants :

Dichloronitrobenzène 1-2-4, 1-2-5, 1-3-4 ;
Dibromonitrobenzène 1-2-4, 1-2-5, 1-2-6, 1-3-4, 1-3-5 ;
Dinitrochlorobenzène 1-2-4, 1-3-4, 1-3-5, 1-5-6 ;
Dinitrobromobenzène 1-3-4 ;
Dinitroiodobenzène 1-3-4 ;
Nitroiodochlorobenzène 1-2-3.

Ces 15 corps sont bien cristallisés, soit en petits grains soit en aiguilles et tous sont colorés en jaune. Ils donnent de beaux spectres avec des durées de pose allant de 65 à 80 heures ; c'est le rapprochement de la bande d'absorption qui augmente l'intensité du spectre Raman, à la condition que cette bande d'absorption ne vienne pas sur la raie excitatrice, auquel cas l'exaltation de la diffusion Raman due au rapprochement du spectre d'absorption serait masquée par l'absorption et donc par l'affaiblissement de la raie excitatrice ; ce qui explique qu'il est difficile d'obtenir un beau spectre Raman avec la radiation indigo, si le corps étudié a une coloration jaune trop forte. Les spectres de tous ces dérivés nitrés sont caractérisés par une raie très intense aux environs de 1 350 cm^{-1} appartenant au radical chromophore NO_2 (Planche I-2).

Nous avons mesuré dans chaque spectre les intensités relatives des raies Raman dans l'intervalle 4 450-4 700 Å et pour comparer deux spectres entre eux, nous avons admis que la raie 1 600 cm^{-1} du noyau benzénique conservait sensiblement la même intensité dans tous les corps étudiés, de formule analogue, et nous lui avons attribué l'intensité 5. On peut alors comparer entre eux les différents spectres.

Tableau I

Dichloronitrobenzène :

1-2-4 : 670 (1/2), 868 (2), 1 052 (2), 1 086 (2), 1 140 (8), 1 247 (?), 1 261 (?), 1 292 (?), 1 311 (?), 1 342 (18), 1 362 (3), 1 461 (1), 1 526 (2), 1 565 (5), 1 580 (2).

1-2-5 : 661 (?), 773 (2), 986 (1), 1 053 (2), 1 082 (1), 1 103 (1), 1 139 (4), 1 160 (3), 1 253 (1), 1 296 (3), 1 323 (1/2), 1 355 (16), 1 388 (3), 1 461 (1, l), 1 505 (1), 1 530 (2), 1 565 (5), 1 587 (1).

1-3-4 : 679 (2), 776 (1), 887 (1/2), 999 (?), 1 037 (1), 1 095 (1/2), 1 104 (1), 1 154 (4), 1 199 (1/2), 1 250 (1), 1 296 (3), 1 354 (16), 1 412 (?); 1 462 (1/2), 1 476 (1/2), 1 518 (1), 1 576 (5), 1 597 (1/2).

Dibromonitrobenzène :

1-2-4 : 858 (1), 1 033 (1/2), 1 093 (2), 1 135 (3), 1 279 (1), 1 339 (12), 1 360 (3), 1 402 (1/2), 1 457 (1/2), 1 506 (1/2), 1 518 (1/2), 1 562 (5), 1 576 (1).

1-2-5 : 652 (2), 747 (3), 1 033 (4), 1 086 (2), 1 123 (4), 1 157 (4), 1 243 (1), 1 290 (3), 1 331 (?), 1 349 (24), 1 379 (2), 1 455 (?), 1 484 (?), 1 542 (2), 1 562 (5), 1 575 (?).

1-2-6 : 1 168 (6), 1 366 (14), 1 534 (5), 1 565 (5).

1-3-4 : 662 (1/2), 754 (1/2), 874 (1/2), 1 017-26 (1/2, l), 1 067 (1/2), 1 124-35 (3, l), 1 245 (1), 1 285 (2), 1 343 (10), 1 374 (2), 1 416 (1/2), 1 510 (1/2), 1 523 (1/2), 1 565 (5), 1 595 (1).

1-3-5 : 990 (4), 1 138 (2), 1 278 (3), 1 306 (?), 1 334 (23), 1 393 (?), 1 565 (5).

Dinitrochlorobenzène :

1-2-4 : 645 (?), 848 (2), 1 070 (2), 1 107 (1), 1 162 (6), 1 260 (1), 1 300 (2), 1 346 (3), 1 363 (16), 1 420 (1), 1 478 (2), 1 533-42 (2, l), 1 578 (?), 1 592 (5).

1-3-4 : 666 (1), 841 (2), 1 050 (2), 1 104 (1), 1 160 (3), 1 255 (1), 1 301 (3), 1 358 (15), 1 396 (1), 1 472 (1/2), 1 494 (1/2), 1 538-50 (2, l), 1 593 (5), 1 628 (?).

1-3-5 : 998 (4), 1 179 (5), 1 344 (?), 1 356 (24), 1 370 (?), 1 421 (3 ?), 1 542 (?), 1 558 (5).

1-5-6 : 1 063 (6), 1 171 (4), 1 291 (4), 1 346 (14), 1 376 (6), 1 534 (3), 1 582 (5).

Dinitrobromobenzène :

1-3-4 : 840 (1), 1 039 (2), 1 155 (5), 1 356 (16), 1 592 (5).

Dinitroiodobenzène :

1-3-4 : 1 157 (2), 1 255 (2), 1 293 (3), 1 352 (13), 1 393 (2), 1 544 (2), 1 585 (5), 1 596 (?).

Nitroiodochlorobenzène :

1-2-3 : 1 151 (3), 1 374 (21), 1 526 (4), 1 564 (5).

La comparaison est plus facile si les spectres sont reproduits sur un graphique (fig. 1). La hauteur des traits est proportionnelle à l'intensité de la raie, sauf pour la raie très intense aux environs de 1 350 cm^{-1} dont l'intensité est trop grande pour être marquée en

vraie grandeur (elle est indiquée dans le tableau I). Si la raie semble se dédoubler les deux composantes observées sont données dans le tableau I, et sont réunies à la base dans le graphique.

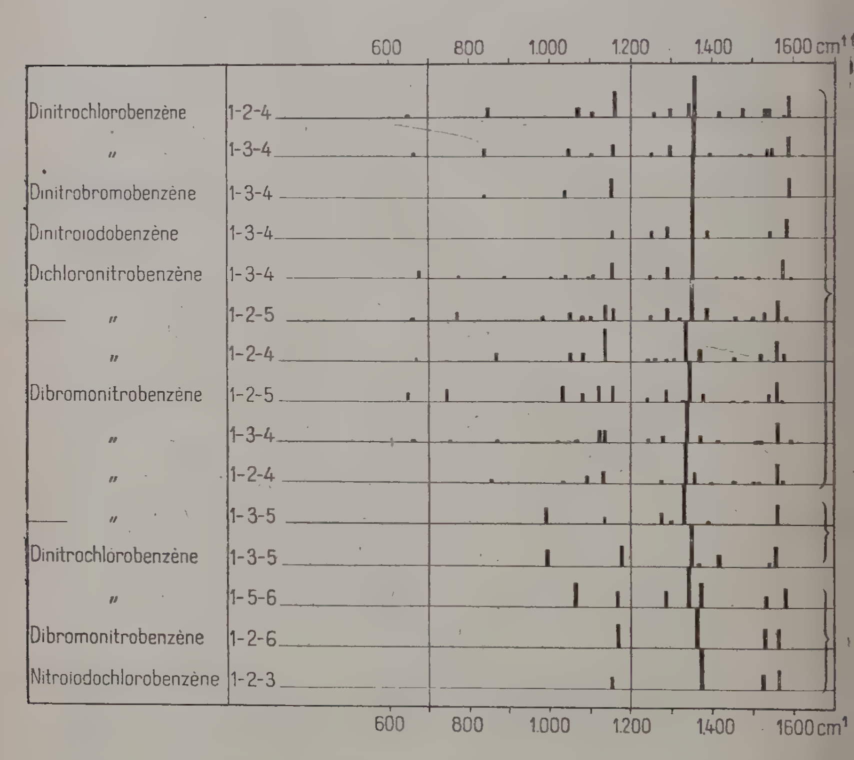


Fig. 1. — Tableau des raies Raman des halogéno-nitro-benzènes

Nous avons classé les spectres en trois groupes suivant la position respective des trois radicaux sans faire intervenir dans cette classification la nature de chacun d'eux ; dans chaque groupe la ressemblance des spectres est assez grande. Les dix premiers spectres appartiennent au groupe 1-2-4 :

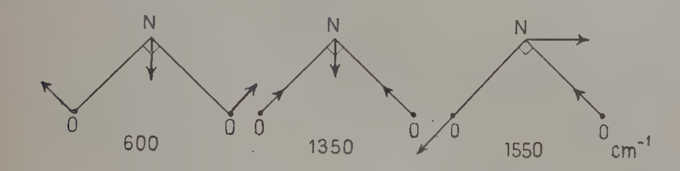
les deux suivants au groupe symétrique 1-3-5 :

et les trois derniers au groupe 1-2-3 :

Dans chaque groupe les corps sont classés de façon que la fréquence de la dernière raie forte (voisine de 1 560 cm^{-1}) due au noyau benzénique, aille en décroissant. Pour le premier groupe c'est à peu près l'ordre de décroissance de la raie à 1 350 cm^{-1}. Pour les deux autres groupes la raie de NO_2 et la raie du noyau benzénique à 1 560-1 580 cm^{-1} varient en sens inverse.

Tous ces spectres sont assez analogues et parmi les raies que l'on peut suivre dans les différents spectres, certaines peuvent être identifiées : en effet, les corps étudiés possédant un noyau benzénique et au moins un radical NO_2, les raies caractéristiques de ces radicaux doivent se retrouver dans leurs spectres.

Le radical NO_2 isolé possède trois fréquences propres vers 600 et 1 350 cm^{-1} (raies polarisées), 1 550 cm^{-1} (raie dépolarisée) qui correspondent aux oscillations suivantes :



Dans les spectres la raie la plus facile à identifier est la raie à 1 350 cm^{-1}. Elle est due au radical NO_2 car elle existe dans tous les nitrites (NO_2Na) ou dérivés nitrés (nitrobenzène, nitrotoluène) ; cette fréquence varie peu avec les substitutions ou la position des radicaux ; à part trois spectres, elle ne s'écarte pas à plus de 10 cm^{-1} de part et d'autre de la valeur 1 350 cm^{-1}. Pour les dérivés halogénés 1-3-4 du dinitrobenzène la fréquence diminue, mais peu, quand on remplace Cl par Br puis par I ; la fréquence baisse si le poids de l'halo-

gène croît (même remarque avec les dérivés dihalogénés). Mais ce qui caractérise cette raie c'est sa très grande intensité : alors que celle des autres raies ne dépasse guère 5, la sienne varie de 10 à 24 suivant les corps.

La raie dépolarisée de NO_2 se retrouve dans les spectres entre 1 520 et 1 540 cm^{-1}.

Le cycle C_6 est caractérisé par trois fréquences à 600, 1 000 et 1 600 cm^{-1} ; la dernière donne pour tous les corps une raie intense de position assez constante. La raie à 1 000 cm^{-1} n'apparaît que dans les dérivés en position 1-3-5 : en effet cette vibration, qui dans le benzène est interdite (symétrie B_{1u}), n'existe que dans les dérivés monosubstitués, les dérivés 1-3 (méta) ou symétrique 1-3-5. Cette fréquence apparaît ici dans les dérivés 1-3-5, bien que les radicaux différents ne donnent pas la symétrie requise, mais ces radicaux sont lourds et ont des poids assez voisins.

Il y a une autre raie que l'on suit bien, c'est celle qui se trouve entre 1 140 et 1 180 cm^{-1} et qui est due aux atomes d'hydrogène liés au noyau : elle correspond à la raie 1 178 cm^{-1} du benzène.

Les autres raies sont plus difficiles à interpréter d'autant plus que ce n'est qu'en première approximation que l'on peut attribuer une fréquence à un petit groupe d'atomes.

Pour essayer d'expliquer les variations d'intensité de la raie de NO_2, nous avons étudié l'albedo de ces différentes poudres. Les résultats sont seulement qualitatifs puisque l'albedo dépend de la grosseur des grains et du tassement de la poudre, et qu'il est difficile d'opérer exactement dans les mêmes conditions. Toutes les courbes obtenues montrent plus ou moins deux bandes d'absorption dans le visible : ce rapprochement de l'absorption par rapport à la radiation excitatrice a pour conséquence d'augmenter l'intensité de la raie du chromophore (8) ; à un faible déplacement de l'absorption correspond une grande exaltation de l'intensité de cette raie.

L'étude de l'albedo montre que l'absorption des poudres étudiées va relativement loin dans le visible : le montage Raman utilisé pour les poudres cristallines permet donc d'obtenir les spectres de substances dont l'absorption est encore forte sur la raie indigo.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DISPARITION DE LA RAIE DE C=O

En prenant le spectre Raman de la chalcone nous avons constaté qu'il manquait une raie, et pour l'identifier nous avons étudié les corps suivants :

acide phénylpropionique	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$
5 acides cinnamiques cis et trans	$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$
acide benzalmalonique	$C_6H_5-CH=C(CO_2H)_2$
acide phénylpropiolique	$C_6H_5-C\equiv C-CO_2H$
acide benzoylpropionique	$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$
1-3 diphénylpropanone 1	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$
chalcone trans 57°	$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$
benzoylphénylacétylène	$C_6H_5-C\equiv C-CO-C_6H_5$
benzalacétophénoxime	$C_6H_5-CH=CH-C(=N-OH)-C_6H_5$

Dans le tableau II sont indiquées les fréquences et les intensités approximatives des raies Raman.

Pour l'acide cinnamique, cinq variétés ont été étudiées, deux formes trans et trois formes cis. La variété cis 68° est très stable ; les variétés 58° et 42° sont métastables : elles peuvent se conserver indéfiniment en l'absence de germes, et il faut prendre de très grandes précautions pour préparer et remplir la cuve de la variété de point de fusion 42°. Les deux variétés trans fondent à 133° (15).

Après avoir pris les spectres Raman de ces acides il faut vérifier qu'il n'y a pas eu transformation pendant la pose, soit en reprenant le point de fusion, soit en faisant les diagrammes de rayons X (les acides trans cinnamiques qui ont le même point de fusion donnent des diagrammes de rayons X très différents). Cette vérification a montré que toutes les variétés étudiées s'étaient conservées. Ces expériences fournissent une preuve de l'utilité du montage de poudres pour l'étude des variétés instables, qu'on ne veut pas mettre en solution, car en solution c'est la variété 58° qui existe comme le montrent les spectres d'absorption infra-rouge (16).

Tableau II

Acide phénylpropionique : 618 (3), 678 (?), 1 005 (2), 1 204 (?), 1 534 (?), 1608 (?).

Acides cis-cinnamiques :

42° : 472 (0), 623 (0), 709 (?), 945 (?), 989 (2), 1 004 (4), 1 177 (1), 1 231 (1/2), 1 305 (1/2), 1 326 (1/2), 1 394 (1/2), 1 602 (5), 1 622 (1/2), 1 661 (5, l).

58° : 330 (?), 389 (?), 410 (?), 477 (1/2), 566 (?), 618 (?), 707 (?), 840 (1), 940 (1/2), 992 (3), 1 005 (1), 1 221 (2), 1 302 (?), 1 330 (?), 1535 (1/2), 1 574 (1), 1 602 (3), 1632 (6, l).

68° : 389 (1), 988 (3), 1 008 (3), 1 220 (1), 1 535 (1/2), 1 599 (4), 1 639 (6, l).

Acides trans-cinnamiques :

α : 584 (?), 622 (1/2), 715 (?), 875 (1), 944 (1), 972 (?), 1 000 (5), 1 027 (1), 1 078 (1/2), 1 119 (1, l), 1 161 (1/2), 1 179 (6), 1 212 (6), 1 239 (1/2), 1 266 (2), 1 294 (6), 1 328 (1), 1 443 (2), 1 496 (2), 1 540 (3, l), 1 580 (1/2), 1 598 (9), 1 640 (12, l).

β : 619 (1), 683 (1), 869 (1/2), 901 (?), 943 (1/2), 1 000 (5), 1 026 (?), 1 113 (?), 1 155 (?), 1 177 (3), 1 205 (?), 1 217 (4), 1 264 (?), 1 289 (3), 1 313 (?), 1 336 (?), 1 441 (2), 1 494 (2), 1 541 (2), 1 582 (1/2), 1 599 (9), 1 643 (10, l).

Acide benzalmalonique : 327 (?), 575 (?), 623 (?), 669 (?), 753 (1), 819 (?), 852 (?), 917 (1), 945 (2), 1 003 (2), 1191 (2, l), 1 216 (2, l), 1 280 (?), 1 297 (?), 1 326 (?), 1 570 (?), 1 599 (4), 1 628 (4), 1 667 (?).

Acide phénylpropiolique : 536 (1) 757 (1), 945 (1/2), 1 004 (4), 1 029 (1/2), 1 118 (1, l), 1 152 (1, l), 1 174 (2), 1 184 (2), 1 210 (8, l), 1 389 (?), 1 435 (1), 1491 (3), 1 540 (2), 1 597 (10), 2 208 (7, l), 2 244 (6, l).

Acide benzoylpropionique : 512 (1), 952 (1/2), 1 000 (3), 1 164 (1/2), 1 184 (1/2), 1 204 (1), 1 548 (1/2), 1 594 (4), 1 680 (3).

1-3 Diphénylpropanone 1 : 620 (1), 710 (1/2), 744 (1/2), 790 (1), 814 (1), 850 (3), 942 (1/2), 999 (6), 1 026 (1/2), 1 054 (1/2), 1 100 (?), 1 154 (3), 1 184 (1/2), 1 204 (4), 1 283 (1/2), 1 314 (?), 1 492 (?), 1 540 (1/2, l), 1 596 (5), 1 676 (4).

Chalcone : 623 (1/2), 796 (1/2), 862 (?), 898 (?), 945 (1/2), 1 004 (4), 1 021 (1/2), 1 127 (1/2), 1 158 (1), 1 184 (3), 1 212 (2), 1 241 (?), 1 297 (1, l), 1 335 (2, l), 1 450 (1), 1 497 (2), 1 513 (1/2), 1 539 (1/2), 1 553 (3), 1 579 (3), 1 601 (9), 1 612 (10), 1 668 (?).

Benzoylphénylacétylène : 537 (1), 619 (2), 697 (1), 939 (1/2), 998 (5), 1 180 (2), 1 211 (2), 1 293 (1/2), 1 316 (1/2), 1 447 (1/2), 1 495 (2), 1 538 (2), 1 582 (1/2), 1 596 (8), 1 640 (4), 2 203 (12).

Benzalacétophénoxime : 978 (1), 1 005 (3), 1 108 (1), 1 187 (1, l), 1 213 (2, l), 1 245 (?), 1 267 (3), 1 296 (1/2), 1 339 (2), 1 543 (?), 1 574 (1), 1 597 (6), 1 629 (6).

Comme dans le cas des dérivés nitrés du benzène, le spectre de la chalcone (également colorée en jaune) possède une raie très intense. De plus ce spectre subit une exaltation générale, ainsi que ceux de l'homologue acétylénique, des acides cinnamiques et de l'acide phénylpropiolique, qui est due, comme nous le verrons plus loin, à la conjugaison des liaisons multiples. Mais ce qui nous intéresse ici, c'est au contraire la disparition d'une raie, ou l'affaiblissement anormal de son intensité.

Pour la chalcone dont la formule chimique est : $C_6H_5 - CH = CH - CO - C_6H_5$, on prévoit pour son spectre Raman, dans le domaine 1 600-1 800 cm^{-1} trois fréquences : à 1 600 pour les noyaux benzéniques, entre 1 600 et 1 700 pour la double liaison $C = C$ de la chaîne et aux environs de 1 700 pour le carbonyle $C = O$; ces trois raies doivent avoir une intensité assez forte. Or l'expérience ne donne que deux fréquences très rapprochées : 1 601 cm^{-1} et 1 612 cm^{-1} qui sont très intenses (Planche I-1 et fig. 2). La raie à 1 601 caractérise les noyaux benzéniques; celle à 1 612 doit être la fréquence de $C = C$ très abaissée par la conjugaison, et celle de $C = O$ a disparu [1] car il

[1] Il existe peut-être une raie extrêmement faible à 1 668 cm^{-1}, ce qui d'ailleurs ne résout pas le problème du fait que son intensité est beaucoup plus faible que celle des deux autres raies.

ne peut pas se faire qu'il y ait coïncidence des deux fréquences : si cette hypothèse était acceptable pour un corps, elle ne pourrait plus l'être quand cette coïncidence se reproduit avec d'autres substances, comme nous le verrons dans le cas des acides cinnamiques par exemple. En outre il semble difficile d'admettre que la fréquence de $C=O$ puisse subir un tel abaissement : en effet même dans le spectre du composé acétylénique ($C_6H_5-C\equiv C-CO-C_6H_5$) où la raie de $C=O$ existe, celle-ci n'est abaissée qu'à 1 640 cm⁻¹. Comme il est normal, le composé à chaîne saturée ($C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$), diphénylpropanone, a deux raies : à 1 596 cm⁻¹ (noyaux benzéniques) et à 1 676 cm⁻¹ qui est sans ambiguïté la fréquence de CO.

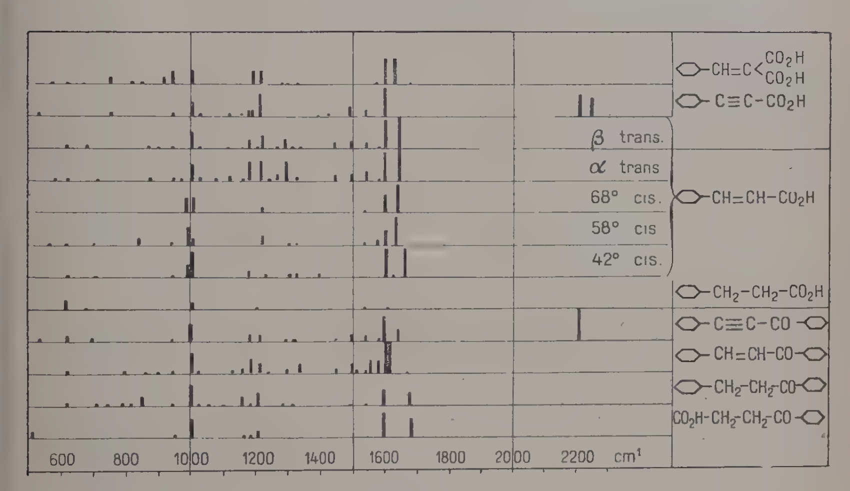


Fig. 2. — Tableau des raies Raman des dérivés de la chalcone et des acides cinnamiques.

Nous avons repris ce travail avec l'acide cinnamique. Pour les cinq variétés d'acide cinnamique ($C_6H_5-CH=CH-CO_2H$) on devrait, comme pour la chalcone, avoir trois raies entre 1 600 et 1 800 cm⁻¹, et également comme dans la chalcone, on n'en observe que deux : l'une de position toujours voisine de 1 600 cm⁻¹ est due au noyau benzénique et l'autre comprise entre 1 632 et 1 661 cm⁻¹ peut donc être attribuée soit à $C=O$ soit à $C=C$. Pour faire la discrimination nous avons pris les spectres de l'acide phénylpropionique ($C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$) et de l'acide phénylpropiolique ($C_6H_5-C\equiv C-CO_2H$). Malheureusement le premier est trop faible pour qu'on puisse en déduire quelque chose ; dans le deuxième, il n'y a plus qu'une raie dans le domaine 1 600-1 800, à 1 597 cm⁻¹, qui est attribuable au noyau benzénique, l'autre s'étant déplacée jusqu'à

2 208 et 2 244 cm^{-1} (région de $C \equiv C$). Il est donc raisonnable de conclure que la raie observée à 1 612 dans la chalcone et à 1 630-1 660 cm^{-1} dans les acides cinnamiques est la raie de $C = C$ puisqu'elle se déplace dans le domaine de la triple liaison quand on remplace $C = C$ par $C \equiv C$.

Donc la raie manquante est celle de $C = O$. Celle-ci disparaît quand les acides ou cétones aromatiques ont une double ou triple liaison dans la chaîne (sauf dans le benzoylphénylacétylène), elle disparaît même avec deux groupes $C = O$: par exemple l'acide benzalmalonique [1] $\left(C_6H_5 - CH = C\begin{smallmatrix} CO_2H \\ CO_2H \end{smallmatrix}\right)$. Si la chaîne est saturée cette fréquence existe, on la trouve dans les corps suivants :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO - C_6H_5 \text{ et } CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Il est curieux de constater que si la fréquence de $C = O$ n'apparaît pas dans l'acide cinnamique (solide), au contraire elle existe et est intense dans l'aldéhyde cinnamique (liquide) et dans les cinnamates d'éthyle (liquides). Cette disparition est particulière à l'état cristallisé et on peut penser qu'elle est due à une association moléculaire dans les cristaux. L'étude du spectre Raman de la chalcone dans un solvant approprié pour lequel la cryoscopie montre que la molécule est monomère paraît résoudre cette question : dans le benzène on aperçoit une nouvelle fréquence assez faible à 1 652 cm^{-1}, les autres restant à la même place, on a maintenant : 1 603 (9), 1 612 (9), 1 652 (2).

Pour savoir si cette disparition peut avoir lieu avec d'autres groupes non saturés, nous avons étudié les oximes, dans lesquelles le groupe $C = N - OH$ remplace le groupe $C = O$, les fréquences sont à peu près les mêmes car O et N ont sensiblement le même poids.

Dans les oximes benzéniques simples comme la benzaldoxime ($C_6H_5 - CH = N - OH$) et l'acétophénoxime ($C_6H_5 - C(CH_3) = N - OH$) la raie du groupe oxime est à 1 637 et 1 639 cm^{-1}, d'intensité presque aussi forte que la raie 1 600 du noyau benzénique. Dans le spectre Raman de l'oxime de la chalcone (benzalacétophénoxime $C_6H_5 - CH = CH - C(= N - OH) - C_6H_5$), de même que dans celui de la chalcone on n'observe que deux raies (1 597 et 1 629 cm^{-1}) qui sont fortes mais moins proches que celles de la chalcone (1 601 et 1 612 cm^{-1}). Nous devons donc penser que c'est la fréquence de $C = N$ qui manque, les raies observées appartenant aux noyaux benzé-

[1] Comme pour la chalcone il y a peut-être une raie peu certaine à 1 667 cm^{-1}.

niques et à C=C : le groupe —C=N— se comporte comme le groupe —C=O et c'est la raie correspondante qui disparaît. L'étude sur les oximes donne une nouvelle preuve que la coïncidence accidentelle des deux fréquences ne doit pas être retenue puisque la disparition de la raie a lieu avec des substances variées, cétones, acides et oximes.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR L'EXALTATION DES RAIES RAMAN

CHAPITRE PREMIER

DESCRIPTION DU MONTAGE TRANSVERSAL

L'étude de la variation de l'intensité des spectres Raman avec la structure chimique des corps étudiés que nous allons décrire maintenant a été effectuée sur différents liquides organiques à l'aide d'un montage transversal classique. Ce montage est semblable à celui utilisé par MM. J. Cabannes et A. Rousset (17). Sur les deux faisceaux, incident et diffusé, on forme une image intermédiaire délimitée par un diaphragme rectangulaire.

Les vibrations I et i du faisceau diffusé sont séparées par un prisme de Wollaston, et une lame de mica demi-onde fait tourner la vibration I de 90° pour la rendre parallèle à la vibration i.

Pour augmenter la luminosité du montage qui comprend plusieurs traversées air-verre et verre-air, on a déposé sur toutes les lentilles du faisceau diffusé et du spectrographe (d'ouverture F/4,5) une couche de cryolithe antiréfléchissante (18).

Les liquides soigneusement distillés risquent de s'altérer par transvasement à l'air, c'est pourquoi les distillations sont faites sous pression réduite directement dans le tube Raman qui est soudé à l'appareil à distiller.

La radiation utilisée est la raie indigo du mercure $\lambda = 4\,358$ Å. La lumière incidente est donc filtrée par une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium ou de potassium.

CHAPITRE II

MODE OPÉRATOIRE

Nous nous sommes proposé de mesurer l'intensité des raies Raman dans les différents spectres : l'intensité d'une raie Raman provenant d'un même radical varie en effet considérablement suivant la molécule où ce radical se trouve engagé, sans que parfois la fréquence soit sensiblement altérée.

Pour cette mesure nous avons comparé dans chaque spectre l'intensité des raies Raman à celle d'une raie Rayleigh. Comme raie de comparaison nous avons pris la raie 4 078 Å dont l'intensité était du même ordre de grandeur que celle des raies Raman excitées par la radiation intense 4 358 Å. Mais la diffusion Rayleigh varie d'une molécule à l'autre et nous avons achevé ce travail en mesurant la variation de l'intensité d'une même raie Rayleigh lorsqu'on passe d'une molécule à une autre.

Pratiquement le travail a été conduit de la façon suivante. Un premier cliché (planche I-3) donne le spectre Raman de la substance étudiée et des spectres d'étalonnage permettant de tracer la caractéristique de plaque. On obtient ces spectres d'étalonnage en plaçant entre les deux prismes du spectrographe un prisme de très petit angle dont les faces sont semi-aluminées (d'après le procédé de M. Brossel), son arête étant perpendiculaire à celles des prismes du spectrographe. Ce système donne pour chaque radiation une série d'images dont les intensités dépendent du nombre de réflexions sur les faces du petit prisme. Le rapport entre les intensités de ces images est mesuré une fois pour toutes par comparaison avec des diaphragmes de surface connue placés sur le premier prisme du spectrographe. On peut ainsi construire une courbe caractéristique qui permettra de déterminer l'intensité des raies Raman par rapport à la composante I de la raie 4 078.

Les durées des poses Raman varient de 2 heures pour l'aldéhyde cinnamique à 55 heures pour les molécules sans conjugaison. Dans tous les cas, les durées des poses d'étalonnage doivent être du même ordre de grandeur que celles des poses Raman, car la forme de la caractéristique de plaque varie avec l'intensité et la durée de l'éclairement.

Sur un deuxième cliché au moyen de poses courtes de 15 minutes, nous avons comparé l'intensité de la diffusion Rayleigh pour toute une série de corps. Pour chacun nous avons fait trois ou quatre poses avec des diaphragmes différents de surface connue, placés sur le premier prisme du spectrographe ; nous avons obtenu ainsi deux caractéristiques pour chaque corps (une pour la composante I et l'autre

pour i) dont les parties rectilignes doivent être parallèles. Des distances entre les caractéristiques comptées parallèlement à l'axe des logarithmes des éclairements, nous déduisons le rapport des intensités des raies, et le facteur de dépolarisation de la diffusion Rayleigh.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les liquides étudiés peuvent se répartir en plusieurs familles suivant qu'ils sont des carbures, des aldéhydes ou des éthers-sels; dans le premier cas les liaisons multiples ne réunissent que des atomes de carbone, dans le second cas les doubles liaisons unissent aussi des atomes différents, carbone et oxygène.

Notre étude a porté sur les substances suivantes qui, à l'exception de deux, sont toutes des dérivés benzéniques :

Ethylbenzène	$C_6H_5-CH_2-CH_3$
Styrolène	$C_6H_5-CH=CH_2$
Phénylacétylène	$C_6H_5-C\equiv CH$
Propylbenzène	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$
Allylbenzène	$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$
Propénylbenzène	$C_6H_5-CH=CH-CH_3$
α Tertiobutylstyrolène	$C_6H_5-C(C(CH_3)_3)=CH_2$
Aldéhyde butyrique	$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$
Aldéhyde crotonique	$CH_3-CH=CH-CHO$
Aldéhyde phénylpropylique	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CHO$
Aldéhyde cinnamique	$C_6H_5-CH=CH-CHO$
Aldéhyde phénylpropiolique	$C_6H_5-C\equiv C-CHO$
Phénylpropionate d'éthyle	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-O-C_2H_5$
Cinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CH=CH-CO-O-C_2H_5$
Phénylpropiolate d'éthyle	$C_6H_5-C\equiv C-CO-O-C_2H_5$
α Méthylcinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO-O-C_2H_5$
β Méthylcinnamate d'éthyle	$C_6H_5-C(CH_3)=CH-CO-O-C_2H_5$
αβ Diméthylcinnamate d'éthyle	$C_6H_5-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-O-C_2H_5$
α Bromocinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CH=CBr-CO-O-C_2H_5$
β Bromocinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CBr=CH-CO-O-C_2H_5$
α Chlorocinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CH=CCl-CO-O-C_2H_5$
β Chlorocinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CCl=CH-CO-O-C_2H_5$
αβ Dichlorocinnamate d'éthyle	$C_6H_5-CCl=CCl-CO-O-C_2H_5$

Les spectres Raman de ces corps sont donnés dans le tableau III. Pour chaque raie sont indiqués dans l'ordre : sa fréquence, son intensité rapportée à celle de la raie Rayleigh et son facteur de dépolarisation ρ. Au-dessous du nom de la molécule est indiquée l'intensité de la diffusion Rayleigh, l'intensité de la lumière diffusée par un corps de la même famille étant prise pour unité.

Pour les cinnamates halogénés, nous n'avons pas fait de mesures photométriques des intensités, car celles-ci n'auraient pas eu grande valeur pour la raison que ces corps, étant légèrement colorés, absorbaient partiellement la lumière excitatrice.

Tableau III

Spectres Raman.

Ethylbenzène : 492, 560 (?), 625 (2,4 ; 0,85), 671 (?), 747 (?), 773 (3,3 ; 0,3),
[1] 842 (?), 973 (1,8 ; 0,33), 993 (?), 1 007 (10 ; 0,095), 1 036 (3,3 ; 0,11), 1068 (1,3 ; 0,49), 1 100 (?), 1 160 (1,4 ; 0,93), 1 182, 1 206 (2,7 ; 0), 1327, 1 449 l (2,1 ; 0,82), 1 586 (1,8 ; 0,78), 1 608 (3,5 ; 0,75).

Styrolène : 244, 565 (2 ; 0,17), 629 (2,7 ; 0,66), 660 (1,1 ; 0,09), 781 (3,4 ; 0,34),
[3,0] 917 (1,6 ; 0,72), 1 007 (11,7 ; 0,17), 1 042 (2,1 ; 0,25), 1 158 (2,8 ; 1,0), 1 189 (3,8 ; 0,35), 1 211 (7,7 ; 0,48), 1 307, 1 318 (4 ; 0,51), 1 333, 1 420 (5,9 ; 0,51), 1 503 (1,6 ; 0,54), 1 553 (2 ; 0,57), 1 581 (3,7 ; 0,66), 1 609 (16,7 ; 0,69), 1 639 (24,7 ; 0,38).

Phénylacétylène : 360, 471 (1,4 ; 0,61), 535 (1,8 ; 1,03), 626 (2,2 ; 0,93), 766
[1,86] (2,4 ; 0,46), 936, 1 006 (10 ; 0,13), 1 032 (0,7 ; 0), 1 166 (1,5 ; 1,3), 1183 (3,4 ; 0,38), 1 201 (4,7 ; 0,46), 1 493 (0,9 ; 0,86), 1 546, 1 604 (11,3 ; 0,68), 2 116 (17,8 ; 0,38).

Propylbenzène : 255 (0,3 ; 1,2), 324 (0,6 ; 0,18), 489 (0,6 ; 0,77), 626 (1,1 ; 0,77).
[1] 752 (1,3 ; 0,29), 809 (0,6 ; 0,33). 824 (1,2 : 0), 894 (0,5 ; 1,3), 1 009 (12,4 ; 0,064), 1 038 (2,7 ; 0,11), 1 101 (0,6 ; 0,54). 1 160 (1,1 ; 1,0), 1 184 (0,8 ; 0,76), 1 208 (2,3 ; 0,067), 1 267, 1 288 (0,7 ; 0,69), 1 299 (0,3 ; 0,31), 1 357 (0,3 ; 0,21), 1 451 (1,4 ; 0,90), 1 468 (0,9 ; 0,93), 1 587 (1,0 ; 0,87), 1 611 (3,1 ; 0,66).

Allylbenzène : 495 (0,4 ; 0,72), 627 (1,1 ; 0 80), 659 (0,3 ; 0,54), 755 (0,8 ; 0,25),
[0,85] 813 (1,1 ; 0,19), 830 (1,8 ; 0,20), 857, 1 012 (10,7 ; 0,046), 1 039 (2,4 ; 0,13), 1 164 (1,2 ; 1,1), 1 185 (0,8 ; 0,96), 1 206 l (1,8 ; 0,20), 1 245 (0,3 ; 0), 1 303 l (2,9 ; 0,33), 1 423 (1,2 ; 0,59), 1 441 (0,7 ; 0,52), 1 592 (1,3 ; 0,70), 1611 (2,5 ; 0,83), 1 647 (3,7 ; 0,18).

Propénylbenzène : 359 (0,4 ; 0,18), 415 (0,3 ; 0,51), 623 (1,1 ; 0,66), 815 (1,2 ;
[2,04] 0,72), 833 (0,9 ; 0,37), 971 (?), 1 008 (6,9 ; 0,11), 1 040 (1,6 ; 0,11). 1 112 (?) 1 162 (1,6 ; 0,60), 1 184 (2,5 ; 0,27), 1 216 (4,8 ; 0,28), 1 284 (4 ; 0,36), 1 311 (3,6 ; 0,26), 1 383 (1 ; 0,53), 1 450 (1,5 ; 0,41), 1 503 (0,7 ; 0,61), 1 546 (1 ; 0,47), 1 606 (14 ; 0,55), 1 651 (2,7 ; 0,44), 1 669 (12,4 ; 0,42), 1 710 (0,9 ; 0,32).

α Tertiobutylstyrolène : 597 (1 ; 0,27), 623 (?), 692 (1,2 ; p), 818 (0,6 ; p).
(?) 847 (0,3 ; p), 894 (0,6 ; 0,84), 934-940 (1 ; 0,88), 1 011 (2,9 ; 0,13), 1 038 (0,7 ; p), 1 105 (0,6 ; 0,75), 1 191 (?), 1 210-1 215 (1,2 ; 0,96), 1 306 (0,3 ; p), 1 392 (0,9 ; 0,72), 1 407 (0,8 ; 0,91), 1 453 (1,3 ; 0,97), 1 474 (0,9 ; 0,94), 1 613 (4,5 ; 0,47), 1 634 (0,7 ; p), 1 691 (0,5 ; 0,30).

Aldéhyde butyrique : 173 (?), 358 (0,3 ; 0), 388 (0,4 ; 0,87) 520 (0,6 ; 0,33),
[1] 784 (0,9 ; 0,26), 845 (1 ; 0,13), 893 (0,5 ; 0,31), 936 (0,6 ; 0,84), 1 042 (1 ; 0,69), 1 117 (0,8 ; 0,26), 1 206 (?), 1 295 (0,6 ; 0,73), 1 393 (2,5 ; 0,52), 1 455 (2,5 ; 0,81), 1 724 (2,7 ; 0,38).

Aldéhyde crotonique : 466 (1,8 ; 0,22), 552 (1,1 ; 0,36), 1 051 (0,6 ; 0,61).
[1,77] 1 155 (2,4 ; 0,68). 1 311 (2,2 ; 0,28), 1 385 (1,2 ; 0,89), 1 400 (1,7 ; 0,33), 1 449 (1,4 ; 0,62), 1 557 (0,2 ; 0), 1 590 (0,8 ; 0,51), 1 649 (7,3 ; 0,26), 1 695 (11,3 ; 0,49).

Aldéhyde phénylpropylique : 216 (?), 293 (?), 484-494 (0,3 ; 0,80), 628 (1,8 ; 1,1),
[1] 758 (0,6 ; 0), 807 (0,7 ; 0), 907 (0,4 ; 0), 1 011 (10,9 ; 0,085), 1 040 (2,7 ; 0,11), 1 163 (1,2 ; 0,97), 1 189 (1 ; 1,0), 1 212 (2,3 ; 0,21), 1 257 (0,5 ; 0), 1 343 (0,6 ; 0,49), 1 396 (1 ; 0,51), 1 453 (0,6 ; 0,57), 1 591 (1,1 ; 0,76), 1 611 (4,6 ; 0,74). 1 633 (1,5 ; 0,49), 1 685 (0,7 ; 0,40). 1 728 (1 ; 0,41).

Aldéhyde cinnamique : 312-323 (3,1 ; 0,43), 406 (?), 509 (1,3 ; 0,51), 562 (?),
[3,27] 589 (3,6 ; 0,78). 611 (27 ; 0,48), 624 (6,4 ; 1,2), 847 (10,3 ; 0,69), 977 (5,3 ; 0,55), 1 005 (52,5 ; 0,27), 1 034 (9 ; 0,26), 1 077 (4,5 ; 0,57), 1 130 (82,2 ; 0,70), 1 164 (15,5 ; 0,70), 1 183 (63,6 ; 0,47), 1 207 (11,7 ; 0,80), 1 255 (97,4 ; 0,54), 1 299-1 311 (9,4 ; 0,40), 1 336 (26,4 ; 0,51), 1 397 (27,6 ; 0,38), 1 454 (10,8 ; 0,56), 1 499 (16,9 ; 0,53), 1 528 (7 ; 0,55), 1 544 (13,6 ; 0,66), 1 576 (54,6 ; 0,55), 1 600 (188,6 ; 0,57), 1 628 (306 ; 0,53), 1 679 (114,1 ; 0,60), 1 731 (3,4 ; 0,98).

Aldéhyde phénylpropiolique : 380 (?), 619 (2,7 ; 0,87), 981 (10,3 ; 0,38), 1 005
[1,25] (3,1 ; 0,13), 1 157 (?), 1 181 (4,9 ; 0,35), 1 206 (?), 1 230 (?), 1 264 (10,3 ; 0,39), 1 390 (2,6 ; 0,28), 1 444 (?). 1 493 (4,6 ; 0,62), 1 597 (28,7 ; 0,57), 1 658 (18,3 ; 0,44), 2 190 (24,8 ; 0,48), 2 241.

Phénylpropionate d'éthyle : 390 (0,6 ; 1,3), 627 (2,9 ; 0,92), 777 (2,0 ; 0,15),
[1] 869 (1,3 ; 0), 1 008 (15,5 ; 0,11), 1 037 (5,0 ; 0,20), 1 113 (0,7 ; 0), 1 162 (1,8 ; 0,60), 1 190 (2,9 ; 0,23), 1 209 (3,3 ; 0,10), 1 288-1 316 (0,5 ; 0), 1 348-1 372 ; (0,5 ; 0), 1 456 (2,5 ; 0,99), 1 589 (2,0 ; 0,65), 1 611 (5,5 ; 0,52), 1 746 (1,1 ; 0).

Cinnamate d'éthyle : 403 (1,3 ; 0,38), 578 (1,5 ; 0,51), 595 (1 ; 0,31), 624 (6,4
[2,40] 0,87), 723 (3,4 ; 0,35), 742 (1,4 ; 0,34), 772 (1 ; 0,61), 840 (4,1 ; 0,67), 868 (4,2 ; 0,72), 888, 984 (4,0 ; 0,71), 1 007 (23,4 ; 0,26), 1 034 (3,7 ; 0,17), 1 105 (?), 1 128 (2,1 ; 0,57), 1 161 (2,8 ; 0,50), 1 186 (24,9 ; 0,59), 1 209 (25,1 ; 0,50), 1 267-1 280 (11,8 ; 0,47), 1 312 (6,6 ; 0,40), 1 340 (3,4 ; 0,54), 1 371 (1,4 ; 0,43), 1 397 (1,5 ; 0,52), 1 453 (6,3 ; 0,55), 1 501 (5,5 ; 0,51), 1 546 (6,0 ; 0,57), 1 583 (8,4 ; 0,40), 1 604 (49,1 ; 0,45), 1 640 (75,4 ; 0,45), 1 715 (17,5 ; 0,68).

Phénylpropiolate d'éthyle : 374 (0,3 ; 0,84), 401 (?), 446 (0,2 ; 0,41), 475 (1,5 ;
[1,73] 0,58), 541 (3,3 ; 0,85), 565 (0,2 ; 0,93), 611 (1,0 ; 0,68), 629 (2,9 ; 0,75), 664 (0,9 ; 0,70), 763 (2,3 ; 0,62), 867 (2,8 ; 0,27), 1 005 (23,6 ; 0,20), 1 031 (2,2 ; 0,29), 1 081 (0,8 ; 0,52), 1 122 (2,4 ; 0,44), 1 164 (0,6 ; 0,40), 1 188 (25,3 ; 0,43), 1 199 (20,3 ; 0,50), 1 292 (3,7 ; 0,36), 1 335 (0,5 ; 1,3) 1 372 (0,6 ; 0,98), 1 399 (0,5 ; 0,60), 1 451 (2,5 ; 0,75), 1 498 (6,8 ; 0,42), 1 547 (3,3 ; 0,48), 1 602 (49,1 ; 0,68) 1 643 (3,6 ; 0,46), 1 711 (12,8 ; 0,33), 2 215 (39,5 ; 0,51), 2 246 (28,4 ; 0,53).

α Méthylcinnamate d'éthyle : 418 (5,9 ; 0,56), 442 (4,2 ; 0,44) 521 (8,8 ; 0,60),
[1,22] 605 (?), 629 (5,1 ; 0,98), 749 (5,3 ; 0,40), 774 (?), 832 (2 ; p), 869 (3,4 ; 0,56), 912 (12,1 ; 0,50), 942 (6,1 ; 0,49), 1 013 (30,7 ; 0,21), 1 047 (9,1 ; 0,36), 1 129 1 (2,7 ; 0,37), 1 169 (6,7 ; 0,70). 1 193 (18,8 ; 0,41), 1 211 (30,8 ; 0,44), 1 227 (32,3 ; 0,46), 1 305 (12,8 ; 0,56), aile jusqu'à 1 331 (5,6 ; 0,55), 1 375 (3,6 ; 0,45), 1 402 (6,0 ; 0,93). 1 455 (9,1 ; 0,63), 1 503 (4,8 ; 0,64), 1 550 (5,2 ; 0,74), 1 585 (13,0 ; 0,66), 1 609 (51,6 ; 0,77), 1 645, (91,8 ; 0,52), 1 717 (25,2 ; 0,47).

β Méthylcinnamate d'éthyle : 627 (6,2 ; 1,1), 723 (2,3 ; p), 1 007 (32,9 ; 0,12), [0,67] 1 037 (9,0 ; 0,16), 1 080 (0,5 ; p), 1 098 (1,2 ; p), 1 118 (1,6 ; p), 1 166 (7,0 ; 0,71), 1 197 (5,0 ; 0,55), 1 278 (5,0 ; 0,44), 1 302 (1,4 ; 0,70), 1 413 (2,7 ; 0,78), 1 458 (4,3 ; 0,79), 1 505 (2,2 ; 1,1), 1 544 (1,2 ; 0,50), 1 581 (3,4 ; 0,60), 1 606 (34,6 ; 0,58), 1 636 (33,8 ; 0,36), 1 716 (4,1 ; 0,32).

αβ Diméthylcinnamate d'éthyle : 334-348 (3,2 ; p), 626 (5,1 ; 0,34), 715 (3,1 ; p), [0,58] 772 (1,8, p), 799 (2,0 ; p), 846 (2,7 ; 1,1), 870 (5,2 ; 0,29), 939 (2,6 ; 0,83), 1 009 (29,9 ; 0,19), 1 038 (10,7 ; 0,25), 1 106 l (4,3 ; 0,54), 1 158 (5,1 ; 1,2), 1 193 (5,4 ; 0,64), 1 235 (2,4 ; 0,33), 1 308 (1,5 ; 0,62), 1 457 (7,6 ; 0,73), 1 589 (3,5 ; 0,67), 1 607 (12,7 ; 0,70), 1 620 (?), 1 716 (1,4 ; p).

α Bromocinnamate d'éthyle (¹) : 274 l (0,5), 412 l (0,5 ; d), 513 (0 ; d), 758 l (0,5), 893 tl (1 ; p), 933 (?), 1 009 (7 ; p), 1 041 (2 ; p), 1 167 (0 ; d), 1 190 (3 ; d), 1 212 (5 ; d), 1 292 (0,5 ; d), 1 347 (0 ; p), 1 455 (2 ; d), 1 504 (1 ; d), 1 553 l (1 ; d), 1 582 (2 ; d), 1 607 (12 ; 0,5), 1 616 (12 ; 0,5), 1 730 l (3 ; 0,5).

β Bromocinnamate d'éthyle : 1 608-1 616 (f ; 0,5).

α Chlorocinnamate d'éthyle : 233 l (?), 330 l (?), 410 (0,5 ; d), 526 l (1 ; 0,5), 578 (? ; d), 599 (0 ; 0,5), 622 (0,5 ; d), 750 (0,5 ; d), 764 (0), 849 (0 ; d), 869 (0), 898 l (1 ; d), 933 (0,5), 1 006 (7 ; p), 1 037 (2 ; p), 1 165 (0,5 ; d), 1 188 (3 ; d), 1 210 (4 ; d), 1 247 (0,5 ; d), 1 291 (0,5 ; 0,5), 1 343 (0,5 ; d), 1 373 (0 ; d), 1 399 (0 ; d), 1 452 (2 ; d), 1 496 (0,5 ; d), 1 522 (0,5 ; d), 1 544 (0 ; d), 1 564 (0 ; d), 1 581 (1 ; d), 1 600 (10 ; d), 1 621 (14 ; d), 1 728 l (3 ; 0,5).

β Chlorocinnamate d'éthyle : 408 (0 ; d), 627 (0 ; d), 846 (0 ; d), 1 006 (7 ; p), 1 036 (1 ; p), 1 105 (0,5 ; d), 1 165 l (1 ; d), 1 191 (1 ; d), 1 230 l (3 ; p), 1 451 (0,5 ; d), 1 494 (0,5 ; d), 1 579 (0,5 ; d), 1 605 (10 ; d), 1 625 (6 ; d), 1 721 (0,5 ; d), 1 734 (0,5 ; d).

αβ Dichlorocinnamate d'éthyle : 260 (?), 355 (1 ; p), 410 (0,5 ; d), 540 (?), 606 (?), 632 (0,5 ; d), 721 l (0 ; d), 765 l (0 ; d), 846 (0,5 ; 0,5), 872 (0,5 ; 0,5), 913 (0,5 ; 0,5), 1 007 (5 ; p), 1 036 (1 ; p), 1 126 (0), 1 166 (0,5 ; d), 1 182 (1 ; d), 1 198 (0,5 ; d), 1 228 l (3 ; 0,5), 1 267 (0 ; d), 1 291 (0 ; d), 1 451 (1 ; d), 1 499 (1 ; d), 1 546 (1 ; d), 1 580 (1 ; d), 1 607 (10 ; d), 1 738 l (2 ; 0,5).

(¹) Les intensités pour les corps suivants sont approximatives.

Dans le tableau IV sont rassemblés les résultats relatifs à la diffusion Rayleigh. Les trois quantités à considérer sont : le facteur de dépolarisation $\rho = i/I$, le rapport P des composantes I, et le rapport R des intensités totales $I + i$, calculées en fonction d'un corps étalon :

$$P = I/I_0$$
$$R = (I + i)/(I_0 + i_0).$$

R et P sont d'ailleurs liés l'un à l'autre par :

$$R = P\,\frac{1+\rho}{1+\rho_0}.$$

C'est P qui permet de passer des intensités Raman relatives aux intensités absolues.

Tableau IV

	ρ	P	R
Ethylbenzène	0,45	1	1
Styrolène	0,60	3,01	3,32
Phénylacétylène	0,63	1,86	2,14
Propylbenzène	0,46	1	1,18
Allylbenzène	0,58	0,85	1,09
Propénylbenzène	0,78	2,04	2,94
Aldéhyde butyrique	0,35	1	1
Aldéhyde crotonique	0,71	1,77	2,24
Aldéhyde phénylpropylique	0,55	1	1
Aldéhyde cinnamique	0,83	3,27	3,95
Aldéhyde phénylpropiolique	0,86	1,25	1,53
Phénylpropionate d'éthyle	0,59	1	1,16
Cinnamate d'éthyle	0,74	2,40	2,78
α méthylcinnamate d'éthyle	0,77	1,22	1,45
β méthylcinnamate d'éthyle	0,62	0,67	0,72
αβ diméthylcinnamate d'éthyle	0,60	0,58	0,61
Phénylpropiolate d'éthyle	0,82	1,73	2,01

CHAPITRE IV

ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES RAMAN A CERTAINS MODES D'OSCILLATION

Bien que dans chacune des oscillations fondamentales de la molécule, tous les atomes soient en mouvement il y a des oscillations au cours desquelles seuls se déplacent sensiblement les atomes d'un radical donné et si les forces qui entrent alors en jeu varient peu d'une molécule à l'autre on observe une fréquence caractéristique du radical (ou de la fonction chimique correspondante) quelle que soit la molécule où se trouve engagé ce radical. C'est ce qui a lieu en particulier pour les fonctions éthylénique, acétylénique, carbonyle, etc.

A) Nous avons cherché, dans ce qui suit, à attribuer certaines raies Raman à des radicaux bien déterminés. Sauf les aldéhydes butyrique

et crotonique, tous les liquides qui sont étudiés ici possèdent un noyau benzénique que nous chercherons à caractériser en comparant ces dérivés à des corps dont les oscillations ont été identifiées. On peut pour cela soit les comparer au monodeutérobenzène étudié par Ingold et ses collaborateurs (19), soit les placer dans la suite des dérivés benzéniques donnés par Kohlrausch (20) où le poids du radical substitué augmente d'une molécule à la suivante. Il est bien

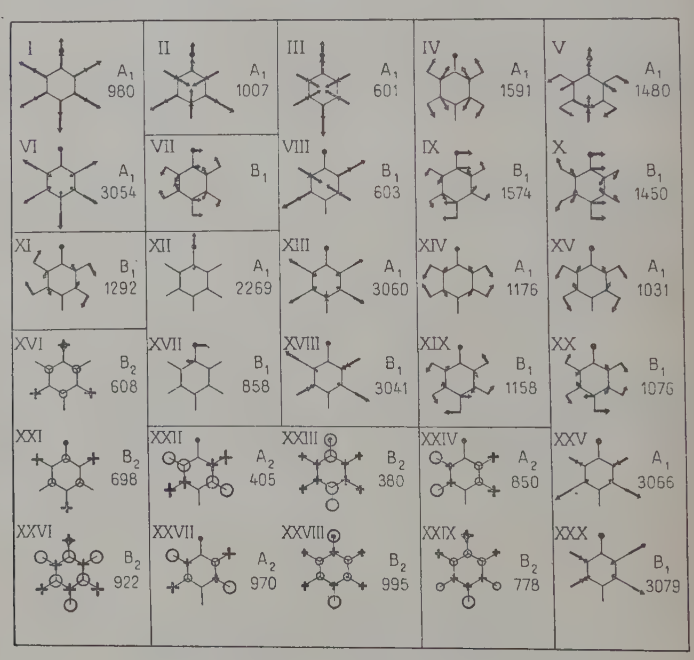


Fig. 3. — Modes d'oscillations du monodeutérobenzène.

évident que si l'on remplace dans le noyau benzénique un atome d'hydrogène par un atome de deutérium ou une chaîne plus lourde, les oscillations ne restent pas exactement identiques à celles du benzène ; il peut même y avoir passage d'une oscillation à une autre quand le poids du substituant augmente. C'est pourquoi il est difficile de faire une identification précise, on ne peut que marquer une ressemblance.

La figure 3 donne les oscillations du monodeutérobenzène, qui se répartissent en quatre groupes : A_1 (raies polarisées) et B_1, A_2, B_2 (raies dépolarisées). On peut prévoir que les oscillations du monodeutérobenzène qui ne font pas intervenir l'atome de carbone qui

porte le substituant, ni celui-ci, auront des fréquences sensiblement constantes quel que soit le substituant. Dans le domaine étudié (fréquences inférieures à 2 000 cm^{-1}), il s'agit des fréquences 603, 850, 1 031, 1 076, 1 158, 1 176, 1 292 et 1 591 cm^{-1}, les fréquences 405 et 970 étant inactives dans C_6H_5D. Effectivement plusieurs de ces raies se retrouvent dans nos spectres ; il faut de plus ajouter la fréquence 1 007 cm^{-1} qui varie peu avec le substituant.

1° Vers 620 cm^{-1} on mesure une raie assez forte, en général dépolarisée, qui correspond au doublet 601-603 cm^{-1} du monodeutérobenzène. La vibration correspondante du benzène a la symétrie E_g^+, elle est dégénérée ; dans le benzène monosubstitué la dégénérescence cesse, mais le doublet est peu séparé et se comporte comme une raie dégénérée dont la composante polarisée a un facteur de dépolarisation voisin de 6/7 ; ceci donne à l'ensemble une assez grande dépolarisation, qui peut varier avec l'intensité relative des deux composantes.

2° La raie n° XXIV n'est pas identifiée car dans la région 700-800 cm^{-1} on ne trouve qu'une raie faible polarisée alors qu'on attend une raie dépolarisée (symétrie A_2).

3° A la vibration 1 007 cm^{-1} du monodeutérobenzène correspond une raie très intense à 1 005 cm^{-1}, très polarisée, qui est une des raies les plus caractéristiques du noyau benzénique. Elle peut être représentée par l'oscillation n° II, bien qu'en réalité il y ait couplage des oscillations I et II du fait que la symétrie n'est plus sénaire : une des composantes du couplage se trouve à 1 005 cm^{-1}, l'autre a une fréquence plus basse, c'est peut-être la raie que l'on aperçoit dans la région 700-800 cm^{-1}.

4° La raie correspondant à l'oscillation XV se retrouve également dans tous les spectres aux environs de 1 030 ; elle caractérise bien le noyau benzénique. Elle est polarisée comme le veut sa symétrie A_1. Cette fréquence provient de la vibration dégénérée du benzène E_u^- dont l'autre composante à 1 076 n'existe pas toujours dans les spectres des dérivés étudiés.

5° Ensuite dans tous les spectres Raman des substances benzéniques, dans l'intervalle 1 150-1 250 cm^{-1}, nous trouvons trois raies d'intensité variable. La première à 1 160 est dépolarisée et peut correspondre à l'oscillation XIX. Les deux autres à 1 180 et 1 210-1 220 cm^{-1} sont en général polarisées : celle à 1 180 est, comme celle à 1 160, une vibration de l'hydrogène de type A_1 (XIV) ; quant à la troisième d'après Kohlrausch elle proviendrait d'une oscillation de type A_1 qui pour le toluène par exemple ne correspond pas exactement à une oscillation du benzène, mais est intermédiaire entre une oscillation des atomes de carbone (V) et une oscillation des atomes d'hydrogène (XV).

6° Il existe enfin une dernière fréquence très caractéristique du noyau benzénique vers 1 605 cm^{-1} ; cette raie, dont l'intensité est souvent forte, est quelquefois précédée d'une raie plus faible à 1 585 cm^{-1}. Comme pour la raie à 620 cm^{-1}, la raie dégénérée E_g^+ du benzène doit être dédoublée dans les monodérivés (1 574 et 1 591 dans C_6H_5D). Mais bien que 1 591 cm^{-1} corresponde à la composante symétrique IV son facteur de dépolarisation est voisin de 6/7 (cf. Ingold) ; c'est pourquoi la raie 1 605 cm^{-1} a souvent un facteur de dépolarisation élevé.

B) 1° Parmi les autres radicaux qui peuvent posséder des raies caractéristiques, citons CH_2 dont une des fréquences se situe a 1 450 cm^{-1}. La raie devient large ou double dans l'α tertiobutylstyrolène qui a plusieurs groupes CH_3 et CH_2 ; elle est abaissée dans le styrolène à cause de la conjugaison et n'existe pas dans le phénylacétylène qui n'a pas de radical CH_2.

2° Il nous reste maintenant à identifier certaines fréquences de la chaîne, en particulier les fréquences des liaisons non saturées.

La raie caractéristique de $C=C$ se situe entre 1 640 et 1 680 cm^{-1} suivant sa position dans la molécule. Elle est à 1 645 environ dans les composés du type $R-CH_2-CH=CH_2$ (double liaison en bout), à 1 675 dans les composés trans $R-CH_2-CH=CH-CH_2-R'$; la fréquence est plus basse pour les isomères cis. Mais la conjugaison de $C=C$ avec un autre radical non saturé perturbe sa fréquence caractéristique. Dans le styrolène, par exemple, la fréquence est abaissée à 1 639 par conjugaison de $C=C$ avec le noyau benzénique alors que dans l'allylbenzène où il n'y a pas de conjugaison elle est à 1 647 cm^{-1}. De même la conjugaison de $C=C$ avec $C=O$ abaisse la fréquence de $C=C$ (exemple : aldéhyde crotonique 1 649 au lieu de 1 675); s'il y a double conjugaison avec $C=O$ et avec C_6H_5, l'abaissement est encore plus fort : pour le cinnamate d'éthyle et l'aldéhyde cinnamique on a respectivement 1 640 et 1 628 cm^{-1}, la simple conjugaison avec C_6H_5 abaissant la fréquence à 1 669 (propénylbenzène). D'autre part la substitution d'un hydrogène par un radical près de la double liaison modifie cette fréquence : elle n'est pas la même pour l'α méthyl et le β méthylcinnamate d'éthyle (1 645 et 1 636 cm^{-1}); si le radical est plus lourd la fréquence diminue encore (α bromocinnamate d'éthyle : 1 616 cm^{-1}).

3° Le radical $C=O$ non conjugué a sa fréquence au delà de 1 700 : elle est abaissée par la conjugaison avec $C=C$ et passe alors de 1 724 à 1 695 dans les aldéhydes butyrique et crotonique ; dans le phénylpropionate d'éthyle et l'aldéhyde phénylpropylique elle est à 1 746 et 1 728, mais la conjugaison avec le noyau par l'intermédiaire d'une double ou d'une triple liaison l'amène à 1 715 et 1 711 cm^{-1} (cinnamate et phénylpropiolate d'éthyle), à 1 679 et 1 658 cm^{-1} (aldéhydes cinnamique et phénylpropiolique).

4° Entre 2 100 et 2 250 cm⁻¹ se placent les raies de C≡C (en général il y a une seule raie dans les acétyléniques vrais et deux dans les acétyléniques disubstitués).

CHAPITRE V

CONSTATATIONS EXPÉRIMENTALES

Nous avions remarqué que les corps à plusieurs doubles liaisons fournissaient des spectres intenses, et nous avons cherché les raisons de ce phénomène en comparant les spectres de corps différant entre eux par le nombre et la position des doubles ou triples liaisons, et par la nature des atomes ainsi liés. Nous avons d'abord mesuré pour chaque corps les rapports d'intensité entre les raies Raman et la raie Rayleigh, puis la variation de la diffusion Rayleigh lorsqu'on passe d'une molécule à une autre. Nous obtenons ainsi l'ensemble du phénomène que nous allons considérer tout d'abord.

A) Les figures 4 et 5 reproduisent le tableau III ; chaque raie est

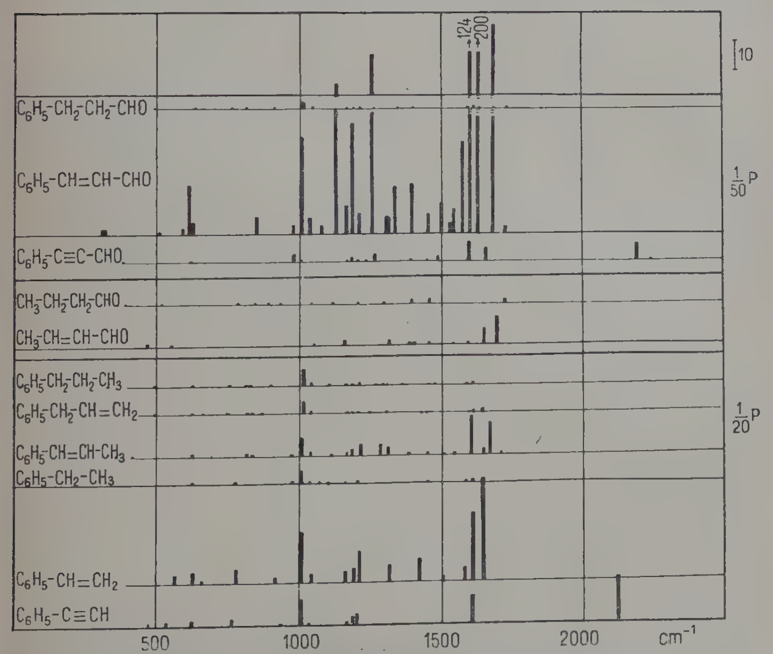


Fig. 4. — Tableau des raies Raman des carbures et des aldéhydes (Intensités absolues).

représentée par un trait de hauteur proportionnelle à son *intensité absolue* obtenue en multipliant sa valeur dans le tableau par le nombre inscrit sous le nom du corps. On voit que le spectre du styrolène est beaucoup plus intense que celui de l'éthylbenzène. La conjugaison d'une double liaison dans la chaîne avec le noyau benzénique exalte considérablement le spectre. On obtient aussi une exaltation, mais plus faible que dans le cas précédent, en remplaçant la double liaison de la chaîne par une triple liaison.

Pour vérifier que l'exaltation est bien due à la conjugaison entre la double ou la triple liaison de la chaîne et le cycle non saturé, nous avons étudié l'influence de la position relative du noyau et de la liaison multiple de la chaîne sur l'intensité du spectre de diffusion. En prenant une chaîne latérale plus longue on peut en effet faire varier cette position relative. Sur la figure 4 on remarque immédiatement que seule l'intensité du propénylbenzène est exaltée ; le spectre de l'allylbenzène où la double liaison est séparée du noyau par un groupe CH_2 est aussi faible que celui du propylbenzène. L'exaltation de l'intensité résulte donc bien d'une conjugaison (propénylbenzène). Il aurait été intéressant de refaire cette étude avec les acétyléniques suivants : $C_6H_5-CH_2-C\equiv CH$ et $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$; malheureusement leurs préparation et séparation sont difficiles. Il est à prévoir cependant que la conclusion aurait été la même.

Ce point étant acquis, deux questions primordiales restent à résoudre : 1° l'exaltation peut-elle avoir lieu si les doubles liaisons conjuguées unissent des atomes de nature différente ? 2° l'exaltation est-elle plus grande si le nombre des liaisons non saturées augmente, autrement dit le phénomène est-il additif ?

Pour répondre à la première question nous avons comparé le spectre de l'aldéhyde crotonique à celui de l'aldéhyde butyrique (fig. 4). Les deux molécules possèdent une liaison $C=O$ et cette liaison est conjuguée dans la première avec une liaison $C=C$: nous constatons alors un accroissement d'intensité qui met en évidence l'effet de la conjugaison des deux doubles liaisons de l'aldéhyde crotonique.

Pour voir si l'exaltation croît avec le nombre des liaisons multiples, nous avons étudié des aldéhydes aromatiques dont la chaîne est formée de trois atomes de carbone. Aux molécules de la série de l'éthylbenzène nous avons ajouté un groupe $C=O$.

L'aldéhyde phénylpropylique ($C_6H_5-CH_2-CH_2-CHO$) dans lequel les groupes C_6H_5 et CO sont séparés par deux groupes CH_2 donne un spectre très faible, alors que l'aldéhyde cinnamique ($C_6H_5-CH=CH-CHO$) et l'aldéhyde phénylpropiolique ($C_6H_5-C\equiv C-CHO$) où le radical aldéhyde et le noyau benzénique sont conjugués par l'intermédiaire d'une double ou d'une triple liaison donnent des spectres d'une très grande intensité (fig. 4).

Il y a cependant une grande différence entre le cas de la double liaison et celui de la triple liaison. Comme dans la série de l'éthylbenzène, la double liaison a un plus grand pouvoir d'exaltation que la triple liaison, mais ici la différence est bien plus grande qu'entre le styrolène et le phénylacétylène. La durée des poses montre d'une façon significative l'exaltation produite par la conjugaison de la double liaison avec le noyau et CO : la planche I-4 reproduit le spectre de l'aldéhyde cinnamique obtenu en 15 heures et celui de l'aldéhyde phénylpropylique obtenu en 56 heures, et malgré la différence des durées de pose le premier est encore de beaucoup le plus intense. Cet exemple montre que la longueur de la partie conjuguée intervient dans l'exaltation de l'intensité, en même temps qu'il donne une nouvelle preuve de l'indifférence du phénomène vis-à-vis de la nature des atomes participant à la conjugaison.

Nous sommes maintenant amené à voir si l'empêchement stérique qui peut détruire la conjugaison supprime en même temps l'exaltation de l'intensité des spectres.

Si l'on passe du styrolène $C_6H_5 - \underset{\displaystyle H}{\overset{}{C}} = CH_2$ à l'α tertiobutylstyrolène $C_6H_5 - \underset{\displaystyle C(CH_3)_3}{C} = CH_2$ l'encombrement du radical tertiobutyle ne permet pas à la double liaison de la chaîne de se placer dans le plan du noyau benzénique, comme c'était le cas pour le styrolène ; la conjugaison n'existe plus car la planéité est une de ses conditions essentielles ; l'empêchement stérique qui a détruit la conjugaison, a du même coup supprimé l'exaltation du spectre.

Puisque non seulement le rapprochement des doubles liaisons est nécessaire pour avoir le phénomène d'exaltation, mais encore puisque la structure spatiale de la molécule a un rôle important, nous avons voulu savoir quelle influence pouvait avoir la position d'un radical saturé sur l'intensité des raies Raman.

Cela nous a conduit à étudier divers cinnamates d'éthyle obtenus en substituant à un hydrogène un radical méthyle ou un halogène (Cl ou Br) sur les atomes de carbone doublement liés de la chaîne, soit en α soit en β du groupe carbonyle. Des mesures précises n'ont été faites que sur les méthylcinnamates. L'intensité de ces spectres varie avec la structure chimique du corps : si le radical est en α le spectre est beaucoup plus intense que s'il est en β, mais l'intensité est dans tous les cas plus faible que pour le cinnamate non substitué, le cinnamate disubstitué étant le plus faible (fig. 5). Or si l'on construit les modèles des molécules en tenant compte de l'encombrement des atomes, on constate que l'α méthylcinnamate d'éthyle est plus encombré que le β, ses doubles liaisons conjuguées ne peuvent

pas être dans le plan du noyau ; les deux parties de la molécule font un angle d'environ 30° pour les cinnamates α et αβ, et de l'ordre de 18° pour le β. Il n'y a plus conjugaison dans aucun des trois cas et pour expliquer les variations d'intensité il faut ajouter d'autres causes à l'encombrement stérique.

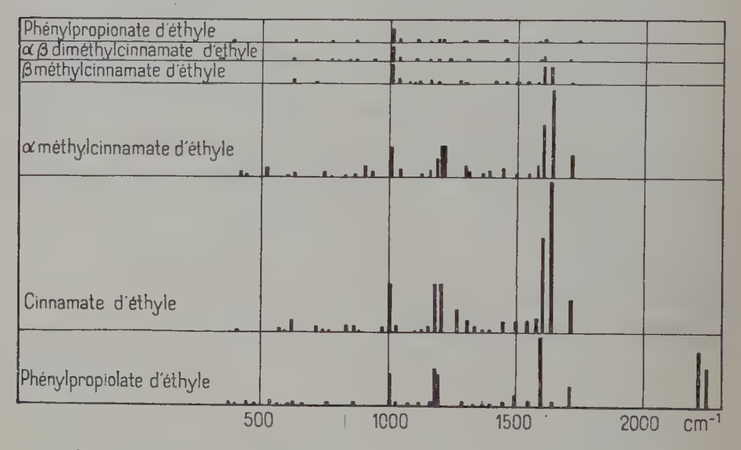
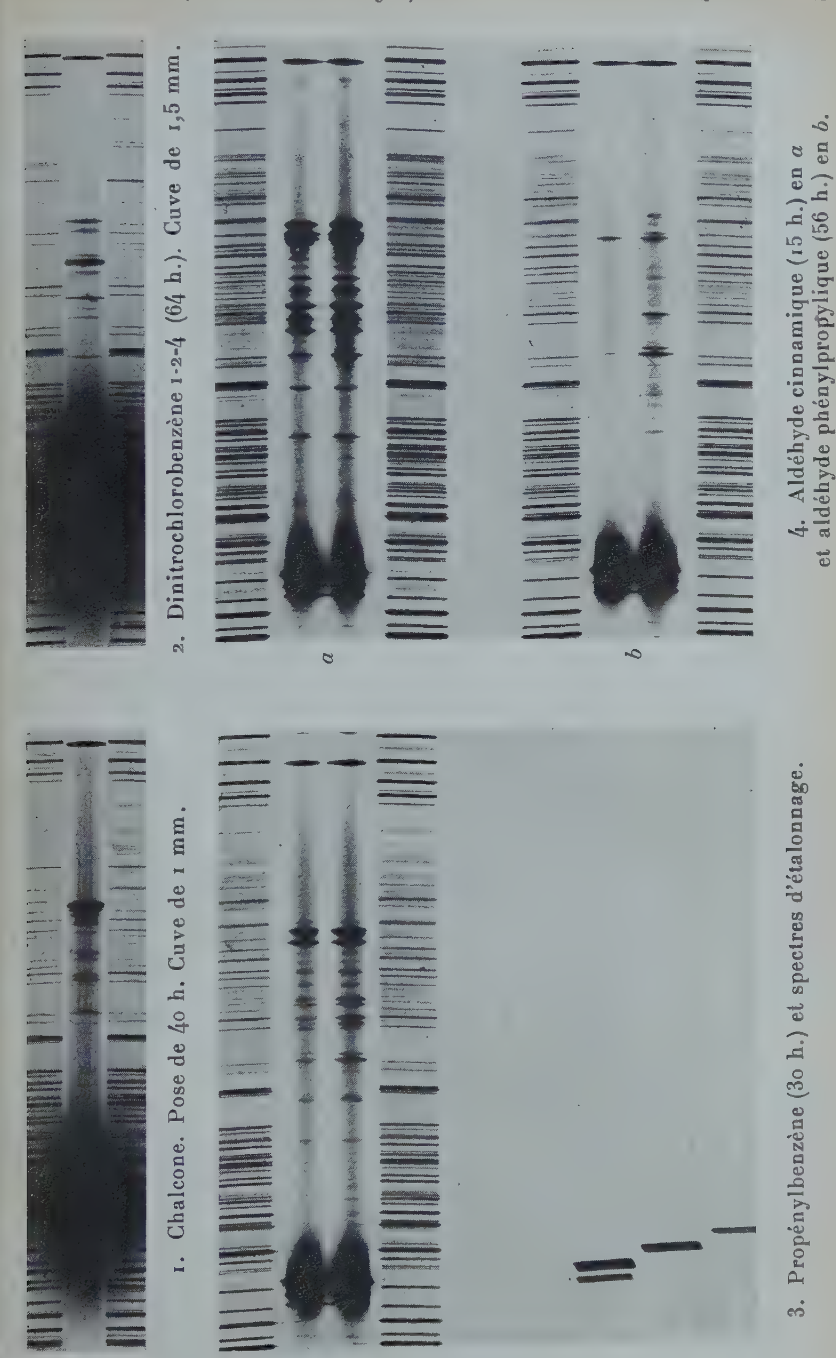


Fig. 5. — Tableau des raies Raman (Intensités absolues).

Des résultats analogues se retrouvent avec les dérivés chlorés du cinnamate d'éthyle. Leur légère coloration nous a empêché de faire des mesures précises, mais une mesure grossière montre que les chlorocinnamates β et αβ ont des spectres moins intenses que l'α ; les poses des premiers doivent être deux fois plus longues que celle de l'α chlorocinnamate pour donner la même intensité. Ici aussi le dérivé β est moins gauche que l'α. La position d'un radical influe donc sur l'intensité du spectre.

B) Dans ce qui précède nous nous sommes attachés à considérer l'ensemble du phénomène. Si au lieu de comparer les intensités Raman absolues nous regardons maintenant les intensités des raies Raman rapportées à l'intensité de la raie Rayleigh, ce que nous appellerons les *intensités relatives* des raies Raman d'une molécule, nous constatons que les intensités relatives sont généralement les mêmes pour la plupart des molécules que nous avons étudiées. L'intensité relative de la raie 1 005 cm^{-1} du noyau, par exemple, est très sensiblement la même dans tous les spectres. Aussi pouvons-nous dire que, mises à part certaines raies, l'intensité de l'ensemble du spectre varie comme celle de la raie Rayleigh. Nous avons indiqué les variations de la raie Rayleigh dans le tableau IV où P et R ont les signifi-



1. Chalcone. Pose de 40 h. Cuve de 1 mm.

2. Dinitrochlorobenzène 1-2-4 (64 h.). Cuve de 1,5 mm.

3. Propénylbenzène (30 h.) et spectres d'étalonnage.

4. Aldéhyde cinnamique (15 h.) en *a* et aldéhyde phénylpropylique (56 h.) en *b*.

cations données plus haut (p. 19). P et R croissent quand on conjugue une double liaison ou une triple liaison avec le noyau. L'augmentation est plus forte avec une double liaison (styrolène $R = 3{,}32$; aldéhyde cinnamique 3,95; cinnamate d'éthyle 2,64) qu'avec une triple liaison (phénylacétylène 2,14 ; aldéhyde phénylpropiolique 1,53 ; phénylpropiolate d'éthyle 1,98), l'éthylbenzène, l'aldéhyde phénylpropylique et le phénylpropionate d'éthyle étant pris respectivement pour unité. On voit aussi que la double liaison dans la chaîne non conjuguée avec le noyau, n'exalte pas la diffusion Rayleigh : $R = 0{,}92$ avec l'allylbenzène, alors que $R = 1$ avec le propylbenzène, et dans le cas de la conjugaison $R = 2{,}50$ (propénylbenzène).

La conjugaison de liaisons hétérogènes exalte aussi P et R : aldéhyde butyrique $R = 1$; aldéhyde crotonique $R = 2{,}24$.

La déconjugaison se manifeste également sur ces quantités : si la diffusion Rayleigh du cinnamate d'éthyle est prise pour unité, elle ne vaut plus que 0,52 dans l'α méthylcinnamate, 0,26 dans le β et 0,24 dans l'$\alpha\beta$ diméthylcinnamate d'éthyle.

Pour prévoir l'intensité du spectre Raman donné par une substance, on peut donc étudier sa diffusion Rayleigh.

Le tableau IV permet encore de tirer d'autres conclusions relatives au facteur de dépolarisation de la diffusion Rayleigh. Les corps les moins conjugués ont des valeurs de ρ plus faibles. L'éthylbenzène et le propylbenzène qui ne diffèrent l'un de l'autre que par un groupe CH_2 ont même facteur de dépolarisation (0,45 et 0,46). Si on leur ajoute une double liaison dans la chaîne, ρ augmente : il augmente moins si la double liaison n'est pas conjuguée au noyau (allylbenzène $\rho = 0{,}58$) que si elle est conjuguée (propénylbenzène $\rho = 0{,}78$). Mais contrairement à ce qui se passe pour P et R, la triple liaison augmente plus ρ que la double liaison (0,63 ; 0,86 et 0,82 au lieu respectivement de 0,60 ; 0,83 et 0,74). Quand il n'y a qu'une seule double liaison, comme dans l'aldéhyde butyrique, ρ est faible, et vaut 0,35 ; l'addition de la double liaison qui se conjugue avec $C=O$ donne à ρ la valeur 0,71.

Le phénylpropionate d'éthyle et l'aldéhyde phénylpropylique, dont les groupes $C=O$ en bout de chaîne ne sont pas conjugués avec le noyau, ont un facteur de dépolarisation (0,59 et 0,55) égal sensiblement à celui de l'allylbenzène (0,58) qui a aussi une double liaison non conjuguée avec le noyau ; les liaisons $C=O$ se comportent comme les liaisons $C=C$.

Considérons maintenant le cas des substituants. La substitution sur le cinnamate d'éthyle en α par rapport à CO augmente un peu le facteur de dépolarisation qui passe de 0,74 à 0,77. Ensuite les substitutions en β et en $\alpha\beta$ font décroître ρ qui vaut alors 0,62 et 0,60 ; ces valeurs sont voisines de celle du phénylpropionate d'éthyle (0,59) : la déconjugaison est complète comme le montre l'examen des spectres,

l'αβ diméthylcinnamate a un spectre aussi faible que le phénylpropionate (fig. 5) et comme nous allons le voir n'a plus de raies particulièrement exaltées. Il y a peu de différence entre les dérivés β et αβ puisque la substitution β a une plus grande influence sur la déconjugaison que l'α.

C) Dans ce qui suit nous étudierons une autre particularité de ce phénomène d'exaltation qui porte sur un petit nombre de raies. Un coup d'œil jeté sur les spectres montre la très grande intensité de certaines raies. Sur les figures 6, 7, 8 et 9 où les intensités sont rapportées à la raie Rayleigh, les raies ont à peu près même hauteur dans les divers spectres (sauf pour l'aldéhyde cinnamique, fig. 7) à l'exception des raies des domaines 1 600-1 750 et 2 100-2 250 cm⁻¹ qui sont bien plus intenses dans les spectres exaltés que dans les autres. A l'exaltation générale que nous avons décrite plus haut s'ajoute toujours cette exaltation particulière qui porte sur la raie 1 605 du noyau benzénique et sur les raies caractéristiques des groupes C=C (1 630-1 640), C=O (1 660-1 750) et C≡C (2 100-2 250 cm⁻¹).

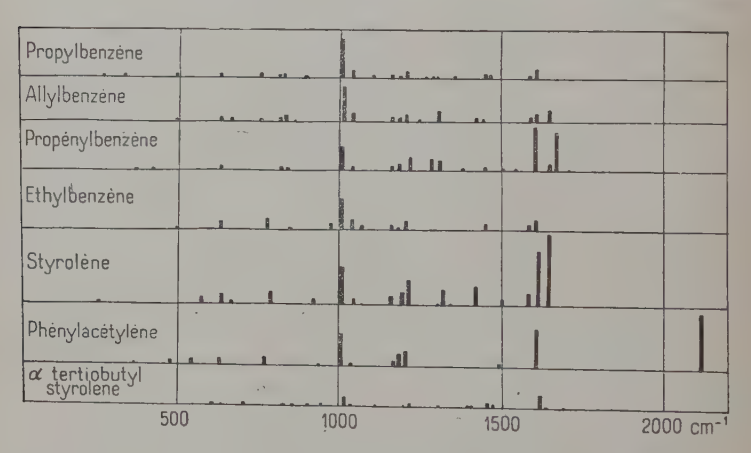


Fig. 6. — Tableau des raies Raman (Intensités relatives).

Nous pouvons redire à propos des intensités relatives de ces raies ce que nous avons dit sur l'intensité générale des spectres Raman ou sur l'intensité de la diffusion Rayleigh :

1° la conjugaison d'une double ou d'une triple liaison avec le noyau benzénique (styrolène, phénylacétylène, fig. 6) ou d'une double liaison C=C avec une double liaison C=O (aldéhyde crotonique, fig. 7) exalte l'intensité des raies considérées ; si la conjugaison porte sur un plus grand nombre d'atomes, le phénomène est plus intense

(en particulier dans le cas de l'aldéhyde cinnamique dont tous les atomes participent à la conjugaison, fig. 7) ;

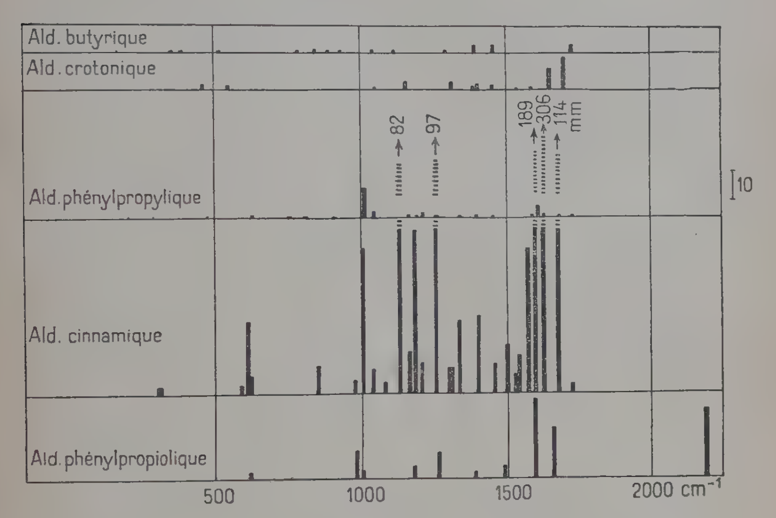


Fig. 7. — Tableau des raies Raman (Intensités relatives).

2° si la double liaison est en bout de chaîne, séparée du noyau par un CH_2, il n'y a pas d'exaltation (allylbenzène, fig. 6), de même si c'est un groupe C = O qui est séparé du noyau (aldéhyde phénylpropylique, fig. 7 ; phénylpropionate d'éthyle, fig. 8) ;

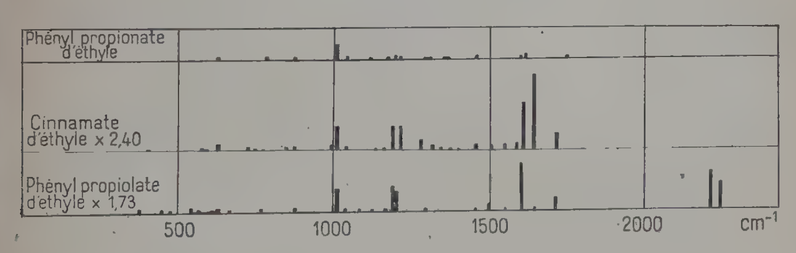


Fig. 8. — Tableau des raies Raman (Intensités relatives).

3° l'effet de la double liaison est plus important que celui de la triple liaison, mais la raie de C ≡ C est cependant très intense (fig. 6, 7, 8) ;

4° l'empêchement stérique de l'α tertiobutylstyrolène détruit l'exaltation : la raie de C = C est à peine visible (fig. 6) ;

5° la déconjugaison par les groupes méthyle, attachés aux atomes de carbone doublement liés, se fait aussi sentir sur la raie 1 605 du noyau et les raies de C=C et de C=O : la raie de C=C qui est forte dans le cinnamate d'éthyle est à peine visible dans l'αβ diméthylcinnamate (fig. 9). L'α méthyl a une forte intensité relative de ces raies, mais les intensités absolues sont cependant plus faibles que dans le cinnamate.

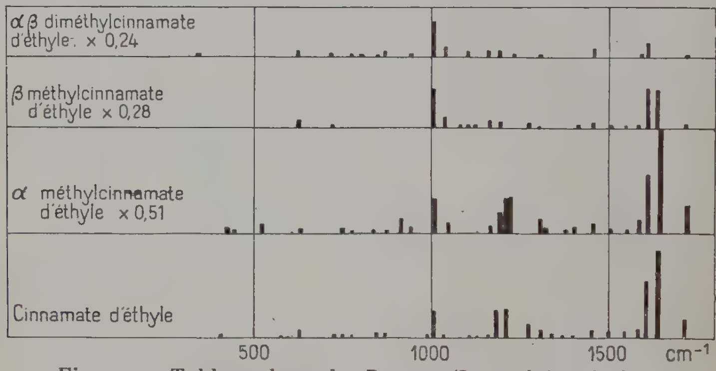


Fig. 9. — Tableau des raies Raman (Intensités relatives).

Le tableau V rassemble les résultats relatifs à ces raies : pour chaque corps sont donnés dans la colonne correspondant à la raie, en premier lieu son intensité relative J_r, puis son intensité absolue J_a obtenue en multipliant J_r par P.

Si la raie 1 605 du noyau, qui correspond à l'oscillation IV de la figure 3, se trouve exaltée par la conjugaison, on peut se demander s'il n'en est pas de même de l'oscillation XIV qui fait intervenir les atomes d'hydrogène. L'expérience prouve en effet que cette raie qui se situe vers 1 180-1 190 cm^{-1}, participe aussi à l'exaltation, mais le phénomène est moins visible car cette raie est très faible quand il n'y a pas conjugaison, et quand il y a conjugaison son intensité reste dans la moyenne de celle des autres raies : ainsi dans l'éthylbenzène son intensité trop faible n'est pas mesurable (peut-être 0,5), alors que dans le styrolène et le phénylacétylène son intensité vaut 3.8 et 3,4 ; de même dans le propylbenzène et l'allylbenzène la raie 1 184 a une intensité 0,8 qui devient 2,5 dans le propénylbenzène. Dans le cas des aldéhydes aromatiques l'intensité de cette raie n° XIV passe de 1 à 63,6 et 4,9 quand on conjugue C=O et C_6H_5 au moyen d'une double ou d'une triple liaison. La déconjugaison par les groupes méthyle se fait aussi sentir sur cette raie comme le montrent les valeurs suivantes des intensités relatives : phénylpropionate d'éthyle, 2,9 ; cinnamate d'éthyle, 24,9 ; α méthylcinnamate d'éthyle, 18,8 ; β méthylcinnamate d'éthyle, 5,0 ; αβ diméthylcinnamate d'éthyle, 5,4.

Tableau V

Corps	P	Intensités des raies							
		1 605		C=C		C=O		C≡C	
		J_r	J_a	J_r	J_a	J_r	J_a	J_r	J_a
Ethylbenzène	1	3,5	3,5						
Styrolène	3,01	16,7	50,3	24,7	74,3				
Phénylacétylène	1,86	11,3	21,0					17,8	33,1
Propylbenzène	1	3,1	3,1						
Allylbenzène	0,85	2,5	2,1	3,7	3,1				
Propénylbenzène . . .	2,04	14,0	28,6	12,4	25,3				
Aldéhyde butyrique . .	1					2,7	2,7		
Aldéhyde crotonique . .	1,77			7,3	12,9	11,3	20,0		
Ald. phénylpropylique. .	1	4,6	4,6			1,0	1,0		
Ald. cinnamique . . .	3,27	188,6	616,7	306,0	1 001	114,1	373,1		
Ald. phénylpropiolique .	1,25	28,7	35,9			18,3	22,9	24,8	31,0
Phénylpropionate d'éthyle.	1	5,5	5,5			1,1	1,1		
Cinnamate d'éthyle. . .	2,40	49,1	117,8	75,4	181,0	17,5	42,0		
α méthylcinnamate d'éth	1,22	51,6	63,0	91,8	112,0	25,2	30,5		
β méthylcinnamate d'éth	0,67	34,6	23,2	33,8	22,6	4,1	2,7		
αβ dimethylcin. d'éthyle .	0,58	12,7	7,4	?	?	1,4	0,8		
Phénylpropiolate d'éthyle.	1,73	49,1	84,9			12,8	22,1	{39 5 / 28,4	68,3 / 49,1

Le rôle de la conjugaison est donc particulièrement important sur ces cinq raies (1 180, 1 605, C=C, C=O, C≡C) puisqu'à l'exaltation des intensités mesurées par rapport à la raie du mercure s'ajoute l'exaltation de cette raie Rayleigh.

D) La théorie classique donne pour le coefficient de diffusion Rayleigh la formule suivante :

$$[1] \qquad R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}(n^2 - 1)^2 kT\beta \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

où R dépend de l'indice de réfraction n, du facteur de dépolarisation ρ et du coefficient de compressibilité isotherme β ; ce coefficient β, difficile à connaître, est de l'ordre de 50 à $70 \cdot 10^{-12}$ cgs (k = constante de Boltzmann, T = température absolue).

Nous pouvons chercher à calculer R à partir des données expérimentales de n et ρ. C'est ce que nous avons appelé R_{cal} (7e colonne)

dans le tableau VI. Ce tableau rassemble diverses grandeurs relatives aux corps étudiés : leur masse moléculaire M, leur densité d et leurs indices de réfraction n_D et n_γ pour la raie D du sodium et la raie $H_\gamma = 4\,340$ Å de l'hydrogène. Nous avons rappelé les valeurs expérimentales de la diffusion Rayleigh : ρ_{exp} et R_{exp}. La 8e colonne (ρ_{cal}) donne la valeur de ρ obtenue en portant dans la formule [1] les valeurs expérimentales de R et de n. Dans chaque série, les constantes du corps le moins conjugué sont prises pour unité.

L'accord n'est pas bon entre les valeurs R_{cal} et R_{exp} : évidemment dans la formule [1], R_{cal} dépend de ρ_{exp} et l'importance de ce terme est d'autant plus grande que le facteur ρ est plus fort, ce qui a lieu dans les molécules conjuguées où ρ est supérieur à 0,60. Mais l'erreur que l'on peut faire sur ρ n'est pas suffisante pour expliquer l'écart entre R_{cal} et R_{exp} : la précision des mesures est de l'ordre de 0,03 et l'on trouve bien pour des molécules analogues, éthylbenzène et propylbenzène, des valeurs de ρ très voisines (et voisines de celles du benzène $\rho = 0,43$ et du toluène $\rho = 0,48$ (21)). D'ailleurs l'écart entre ρ_{cal} et ρ_{exp} est trop fort pour être dû à une erreur d'expérience (les valeurs entre crochets sont les valeurs expérimentales qui ont servi à calculer les ρ_{cal}), et les variations n'ont pas lieu dans le même sens. Evidemment dans ce qui précède il faudrait tenir compte du coefficient de compressibilité isotherme, mais il ne semble pas qu'il puisse par exemple expliquer le cas des aldéhydes cinnamique et phénylpropiolique.

La variation de l'indice de réfraction avec la conjugaison, qui a lieu dans le sens de variation de R_{exp}, est rendue plus visible lorsqu'on fait intervenir la réfraction moléculaire :

$$[2] \qquad \text{Réf. mol.}_{exp} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

A cette valeur, il faut comparer celle (Réf. mol.$_{cal}$) obtenue à partir des réfractions atomiques et des incréments des liaisons éthyléniques et acétyléniques dont les valeurs sont :

C.	2,418	—O—	1,643	=	1,733
H.	1,100	O=	2,211	≡	2,398

(on considère le noyau benzénique comme formé de trois doubles liaisons).

La différence entre les valeurs expérimentale et ainsi calculée mesure la conjugaison dans la molécule. Une différence d'au moins une unité indique qu'il y a conjugaison. Dans l'aldéhyde cinnamique où nous avons vu que la conjugaison est forte, l'exaltation de la réfraction moléculaire vaut 4,42. Dans les cas de déconjugaison l'exaltation de la réfraction moléculaire décroît ; elle décroît de l'α méthyl-

TABLEAU VI

Substances	M	d_4^{20}	n_D^{20}	n_γ^{20}	ρ_{exp}	R_{exp}	R_{cal}	ρ_{cal}	Réf. Mol.		
									exp.	cal.	exaltation
Benzène	78	0,879	1,501	1,524					26,20	26,31	— 0,11
Ethylbenzène	106	0,876	1,496	1,517	0,45	1	1	[0,45]	35,68	35,54	+ 0,14
Styrolène	104	0,907	1,545	1,579	0,60	3,32	2,30	0,67	36,21	35,07	+ 1,14
Phénylacétylène	102	0,930	1,549	1,579	0,63	2,14	2,65	0,58	34,88	33,54	+ 1,34
Propylbenzène	120	0,862	1,492	1,511	0,46	1	1	[0,46]	40,37	40,16	+ 0,21
Allylbenzène	118	0,893	1,518	1,537	0,58	0,92	1,75	0,39	40,03	39,69	+ 0,34
Propénylbenzène	118	0,914	1,549	1,581	0,78	2,50	8,59	0,62	41,05	39,69	+ 1,36
Aldéhyde butyrique	72	0,817	1,384	1,393	0,35	1	1	[0,35]	20,62	20,68	— 0,06
Aldéhyde crotonique	70	0,848	1,436	1,456	0,71	2,24	6,19	0,50	21,62	20,22	+ 1,40
Aldéhyde phénylpropylique	134	1,025	1,523	~ 1,578	0,55	1	1	[0,55]	39,89	40,17	— 0,28
Aldéhyde cinnamique	132	1,050	1,620	1,683	0,83	3,86	20,17	0,73	44,12	39,70	+ 4,42
Aldéhyde phénylpropiolique	130	1,068	1,603	1,646	0,86	1,50	∞	0,59	41,74	38,17	+ 3,57
Phénylpropionate d'éthyle	178	1,015	1,495	1,513	0,59	1	1	[0,59]	51,04	51,05	— 0,01
Cinnamate d'éthyle	176	1,049	1,560	1,601	0,74	2,64	3,67	0,70	54,20	50,58	+ 3,62
α méthylcinnamate d'éthyle	190	1,032	1,548	1,582	0,77	1,37	4,65	0,59	58,36	55,20	+ 3,16
β méthylcinnamate d'éthyle	190	1,039	1,544	1,575	0,62	0,69	1,50	0,41	57,83	55,20	+ 2,63
αβ diméthylcinnamate d'éthyle	204	1,020	1,519	~ 1,546	0,60	0,58	1,21	0,39	60,80	59,82	+ 0,98
Phénylpropiolate d'éthyle	174	1,063	1,551	1,586	0,82	1,98	11,39	0,66	52,22	49,05	+ 3,17

cinnamate d'éthyle, au β et à l'αβ diméthylcinnamate. L'exaltation de la réfraction moléculaire donne le sens de variation du phénomène d'exaltation de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Raman, mais il n'y a pas proportionnalité entre les deux phénomènes.

E) *Application aux poudres cristallines étudiées.* — Les dérivés nitrés et halogénés du benzène donnent des spectres assez intenses où la raie 1 350 cm^{-1} caractéristique de NO_2 est très forte. Cette exaltation est due au rapprochement de la bande ultra-violette d'absorption, elle-même causée par la conjugaison du radical NO_2 et du noyau benzénique.

Nous pouvons de même comprendre les différences d'intensité des spectres de la chalcone, de l'acide cinnamique et de leurs dérivés. Les poudres $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$, $C_6H_5-C\equiv C-CO-C_6H_5$, $C_6H_5-CH=CH-CO_2H$ et $C_6H_5-C\equiv C-CO_2H$ présentant une forte conjugaison (1 ou 2 noyaux benzéniques, $C=C$ ou $C\equiv C$ et $C=O$) il est normal que leur spectre soit intense et apparaisse plus facilement que ceux des corps sans conjugaison comme l'acide $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$ dont le spectre est faible. Si l'on hydrogène la double liaison de la chalcone, le spectre du corps ainsi obtenu est encore intense car il reste un radical $C=O$ conjugué à un noyau ($C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$). On constate également que les deux acides cinnamiques trans ont des spectres plus intenses que les trois acides cis : or l'encombrement des atomes ne permet pas à la molécule d'acide cis cinnamique d'être plane, alors que l'acide trans cinnamique peut être plan ; dans ce dernier cas il y a conjugaison.

TROISIÈME PARTIE

ESSAI DE CALCUL DE LA POLARISABILITÉ MOLÉCULAIRE

L'interprétation théorique de nos expériences en ce qui concerne les variations de l'intensité des spectres Raman avec la structure chimique des corps n'est pas facile. Aussi nous limiterons nous ici à l'étude de la diffusion Rayleigh dont les variations se produisent dans le même sens que celles de la diffusion Raman. Nous espérons pouvoir entreprendre plus tard l'étude théorique des variations d'intensité des raies Raman dans les différentes molécules.

L'intensité de la diffusion Rayleigh dépend du tenseur des polarisabilités. Ce tenseur symétrique des polarisabilités α se définit à partir des relations linéaires existant entre le champ électrique

appliqué (supposé faible) et le moment dipolaire induit. Pour un certain système d'axes, on pose :

$$\alpha = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \qquad \text{avec } a_{uv} = a_{vu} \ (u, v = x, y, z)$$

et il existe deux invariants tensoriels qui sont la *polarisabilité moyenne* a et l'*anisotropie* b définies par les relations :

[1] $$a = \frac{a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}}{3}$$

[2] $$b^2 = \frac{1}{4} \sum_{u,v} (a_{uu} - a_{vv})^2 + \frac{3}{2} \sum_{u \neq v} a_{uv}^2.$$

Il est toujours possible de choisir le système d'axes de référence de manière à annuler tous les termes $a_{uv} (u \neq v)$. Le tenseur se réduit alors à sa diagonale principale dont les termes $\alpha_x = a_{xx}$, $\alpha_y = a_{yy}$, $\alpha_z = a_{zz}$ sont les *polarisabilités principales* de la molécule.

Si, en lumière naturelle, on observe la lumière diffusée par une substance à 90° du faisceau incident, le facteur de la diffusion Rayleigh est donné par la relation :

[3] $$R = \frac{I + i}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} n \left(a^2 + \frac{13}{45} b^2 \right)$$

où a et b sont la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de la molécule.

Le calcul de l'intensité de la diffusion Rayleigh se ramène au calcul des polarisabilités.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES DE CALCUL DES POLARISABILITÉS

La mécanique ondulatoire permet d'obtenir le tenseur des polarisabilités à partir des fonctions propres électroniques : il existe deux types de méthode :

1° L'emploi de la méthode générale de Dirac, qui considère l'onde électromagnétique incidente comme une perturbation variable avec le temps, fournit les polarisabilités principales en fonction des moments dipolaires de transition. Cette méthode est d'application difficile, car il est théoriquement nécessaire de connaître toutes les fonctions propres des états excités. En pratique, on est obligé de se limiter à quelques termes dont les derniers sont le plus souvent assez

incertains. Cette méthode a été utilisée par quelques auteurs (Mrowka, Mulliken et Rieke).

2° Si l'on suppose le champ électrique $\vec{F}$ permanent, il est plus simple d'essayer de résoudre directement l'équation de Schrödinger pour l'état fondamental, en présence de ce champ. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance des fonctions propres des états excités, mais elle ne permet d'obtenir que les polarisabilités électriques et celles-ci ne peuvent se confondre avec les polarisabilités optiques que pour les grandes longueurs d'onde.

Le calcul rigoureux consiste à déterminer la fonction propre :

$$[4] \qquad \psi = \psi_0 (1 + F_x f_x + F_y f_y + F_z f_z)$$

valable en présence du champ $\vec{F}(F_x, F_y, F_z)$ supposé infiniment faible. Pour cela on rend minimum l'intégrale d'énergie :

$$[5] \quad E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_u \sum_v F_u F_v \int [4(u_1 + \ldots + u_n) f_v - \overrightarrow{\text{grad}} f_u . \overrightarrow{\text{grad}} f_v] \psi_0^2 d\tau$$

et on obtient trois équations analogues aux dérivées partielles en f_x, f_y, f_z du type :

$$[6] \quad 2(x_1 + \ldots + x_n)\psi_0 + \psi_0 \Delta f_x + 2\, \overrightarrow{\text{grad}} f_x . \overrightarrow{\text{grad}} \psi_0 = 0.$$

Ces équations, qui admettent une solution unique permettant à ψ de rester de carré sommable, sont une généralisation (22) d'une équation déjà indiquée par Slater et Kirkwood (23) pour les atomes à symétrie sphérique.

Les fonctions f_x, f_y, f_z étant supposées données par l'équation [6], la comparaison de [5] avec la formule classique :

$$[7] \qquad E = E_0 - \frac{1}{2} \vec{M} . \vec{F} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_u \sum_v a_{uv} F_u F_v$$

montre que les polarisabilités a_{uv} sont données par les formules :

$$[8] \quad a_{uv} = \int [2(u_1 + \ldots + u_n) f_v + 2(v_1 + \ldots + v_n) f_u - \overrightarrow{\text{grad}} f_u . \overrightarrow{\text{grad}} f_v] \psi_0^2 d\tau.$$

L'équation [6] étant difficile à résoudre, on préfère utiliser en pratique la méthode empirique de variation. Au lieu de déterminer les fonctions f_x, f_y et f_z exactes, on se contente de les approcher suffisamment par des fonctions acceptables *a priori*, comportant un certain nombre de paramètres que l'on fixe en rendant minimum l'intégrale d'énergie [5].

CHAPITRE II

ADDITIVITÉ DES POLARISABILITÉS DES LIAISONS POUR LES MOLÉCULES NON CONJUGUÉES

On sait expérimentalement que la réfractivité moléculaire, proportionnelle à la polarisabilité moyenne de la molécule, peut se calculer par addition de divers incréments représentatifs des polarisabilités partielles des atomes et des liaisons (cf. p. 158) si la molécule ne possède pas de doubles liaisons conjuguées. Au contraire, s'il y a conjugaison on observe une exaltation de la réfractivité observée par rapport à la somme des incréments de réfractivité.

Il est possible d'expliquer théoriquement cette propriété d'additivité. En théorie des orbitales moléculaires, la fonction propre d'espace de l'état fondamental se présente comme un produit d'orbitales monoélectroniques :

$$[9] \qquad \psi_0(1, 2, \ldots n) = \varphi_{10}(1)\varphi_{20}(2) \ldots \varphi_{k0}(k) \ldots \varphi_{n0}(n)$$

(les nombres 1, 2, ... n symbolisent les $3n$ coordonnées des électrons), et, si la molécule comporte n électrons, il est possible de décomposer l'équation [6] en n équations :

$$[10] \qquad 2x_k\varphi_{k0} + \varphi_{k0}\Delta f_{kx} + 2\,\overrightarrow{\text{grad}\, f_{kx}}\cdot\overrightarrow{\text{grad}\,\varphi_{k0}} = 0.$$

Cette séparabilité de l'équation [6] a été appliquée par Slater et Kirkwood (23) aux atomes à symétrie sphérique et généralisée à toutes les molécules (24). Par analogie avec le raisonnement précédent, on peut définir pour chaque orbitale, à partir du système d'équations [10], un tenseur partiel des polarisabilités et le tenseur général de la molécule est alors égal à la somme des divers tenseurs partiels [1] (24). *On peut donc, en théorie des orbitales moléculaires, définir des polarisabilités monoélectroniques partielles et celles-ci sont additives.*

D'une manière générale, les orbitales moléculaires sont délocalisées et respectent chacune séparément la symétrie de la molécule. Cependant pour les molécules organiques aliphatiques, c'est-à-dire ne possédant que des simples liaisons, on peut définir des polarisabilités partielles de liaisons. L'état fondamental de ces molécules peut en effet être représenté par un produit d'orbitales localisées, chacune de celles-ci étant caractéristique d'une liaison : l'équivalence pratique, dans ce cas, des meilleures orbitales, complètement délocalisées et des orbitales localisées a été démontrée par Coulson (25). Après introduction des fonctions de spin, il y a en effet identité, à un très faible facteur de délocalisation près, entre les deux fonctions propres

(orbitales localisées et orbitales délocalisées) représentatives de l'état fondamental lorsque celles-ci sont mises sous la forme de déterminants, permettant de respecter le principe de Pauli.

A partir des orbitales localisées, les équations [10] permettent de définir des tenseurs partiels de polarisabilité ([1]), caractéristiques cette fois des diverses liaisons de la molécule et additifs.

Les polarisabilités moyennes étant des invariants tensoriels, *la polarisabilité moyenne de la molécule sera la somme des polarisabilités moyennes des liaisons* à laquelle on ajoutera les polarisabilités moyennes très faibles des électrons des couches internes des atomes.

CHAPITRE III

POLARISABILITÉS DES MOLÉCULES CONJUGUÉES

Pour les molécules à doubles liaisons conjuguées, la délocalisation des électrons π est totalement irréductible, c'est-à-dire qu'il est impossible de trouver des orbitales localisées pratiquement équivalentes. L'additivité des polarisabilités partielles subsistera mais *chaque tenseur partiel sera caractéristique d'une certaine orbitale* π *délocalisée et non d'une liaison.*

Cette délocalisation des électrons π entraîne une variation importante des polarisabilités par rapport à ce que donneraient les règles d'additivité. Il est facile de s'en rendre compte avec un exemple très simple du type cis butadiène ($CH_2 = CH - CH = CH_2$), à deux doubles liaisons conjuguées. Nous avons choisi la structure cis parce qu'elle entraîne la connaissance des directions des polarisabilités principales. Les polarisabilités des molécules considérées sont obtenues par additivité des polarisabilités des orbitales π et des polarisabilités des liaisons σ.

Pour calculer les polarisabilités des électrons π, on prend comme orbitales en l'absence de champ les combinaisons linéaires usuelles des électrons p_z. Etant donné la difficulté de la résolution de [10] dans ce cas, nous nous sommes contentée d'utiliser la méthode approximative de Hirschfelder (26). Cette méthode permet le calcul des polarisabilités des liaisons σ de $C - C$, et des électrons $1s$ à l'aide d'orbitales monoélectroniques correspondantes :

$$[11] \quad \alpha_x = 4 \sum_k M_k^2 \quad \text{avec} \quad M_k = \int x_k^2 \psi_0^2 d\tau = \int x_k^2 \varphi_k^2(k) d\tau_k$$

l'origine étant prise au centre de gravité électronique de la k^e orbitale.

([1]) Tous les tenseurs doivent évidemment être rapportés au même système d'axes.

Les polarisabilités moléculaires ainsi obtenues peuvent alors être comparées à celles d'une molécule dont les doubles liaisons, de même orientation, seraient isolées, et pour laquelle on appliquerait la règle d'additivité.

Les valeurs des polarisabilités principales pour les liaisons σ et les liaisons π entre deux atomes de carbone, et pour les orbitales π du cis butadiène, ainsi calculées, sont les suivantes en prenant par raison de simplification les trois liaisons égales à 1,39 Å (polarisabilités en unités atomiques a_0^3) :

liaison σ de C — C. . . . $\alpha_x = 73$ $\alpha_y = \alpha_z = 3$
liaison π de C = C. . . . $\alpha_x = 97$ $\alpha_y = 2$ $\alpha_z = 19$

polarisabilités dues aux deux électrons de l'orbitale π symétrique par rapport au plan YOZ du butadiène cis :

$$\alpha_{1X} = 240 \qquad \alpha_{1Y} = 17 \qquad \alpha_{1Z} = 18$$

polarisabilités dues aux deux électrons de l'orbitale π antisymétrique :

$$\alpha_{2X} = 262 \qquad \alpha_{2Y} = 16 \qquad \alpha_{2Z} = 20 \,;$$

à ces valeurs il faut ajouter la polarisabilité des électrons 1*s* des atomes de carbone :

$$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = 0{,}0038 \text{ par électron}$$

(l'axe x est pris dans le sens de la liaison ; pour le butadiène l'axe X est parallèle à la liaison centrale, Y est dans le plan de la chaîne).

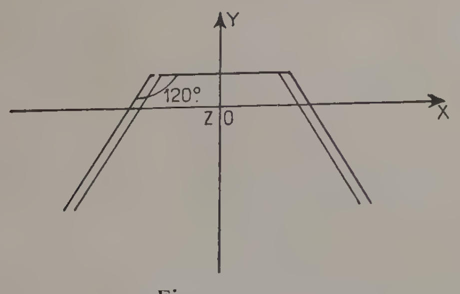


Fig. 10.

En se bornant à la chaîne des quatre atomes de carbone, les deux modes de calcul donnent les résultats suivants :

Chaîne C_4 à deux doubles liaisons conjuguées :

$$\alpha_X = 616 \qquad \alpha_Y = 146 \qquad \alpha_Z = 46 \,;$$

Chaîne C_4 à deux doubles liaisons supposées isolées :

$$\alpha'_X = 165 \qquad \alpha'_Y = 260 \qquad \alpha'_Z = 47.$$

Ce calcul approché montre bien l'influence de la conjugaison sur la polarisabilité de la molécule, en particulier suivant l'axe X. Il en résulte non seulement une variation de la polarisabilité moyenne a, mais encore une variation de l'anisotropie b, qui entraînent une variation du facteur de Lord Rayleigh R où intervient le terme $a^2 + 13/45b^2$:

$a = 269$ et $b^2 = 278\,000$ dans la chaîne conjuguée,
$a' = 157$ et $b'^2 = 34\,000$ dans la chaîne non conjuguée.

Si l'on fait le rapport des intensités de diffusion Rayleigh pour ces deux corps à partir de [3] on trouve :

$$\frac{R}{R'} = 4{,}41.$$

Nous avons ainsi une valeur maximum de l'effet de conjugaison puisque nous n'avons considéré que la chaîne C_4. Pour avoir une valeur comparable aux résultats expérimentaux, nous pouvons regarder l'effet de six substitutions C — C (pour simplifier les calculs nous avons pris des liaisons C — C au lieu des liaisons C — H). Nous obtenons alors pour la molécule avec conjugaison :

$$\alpha_X = 842 \qquad \alpha_Y = 369 \qquad \alpha_Z = 63$$
$$a = 426 \qquad b^2 = 462\,000$$

pour la molécule sans conjugaison :

$$\alpha'_X = 392 \qquad \alpha'_Y = 484 \qquad \alpha'_Z = 64$$
$$a' = 314 \qquad b'^2 = 146\,000.$$

La relation [3] donne pour le rapport de la diffusion Rayleigh dans ce cas la valeur :

$$\frac{R}{R'} = 2{,}24.$$

Dans nos expériences nous avons déterminé le rapport des intensités de diffusion R/R' pour des corps ne différant que par une double liaison en plus ou en moins, R correspondant au composé le plus conjugué et R' au composé le moins conjugué. Les valeurs trouvées sont comprises entre 2,24 et 3,86. Ces résultats sont bien du même ordre de grandeur que les nombres fournis par le calcul précédent. La diminution théorique de l'effet de conjugaison (pour la diffusion)

pour les molécules possédant un plus grand nombre de simples liaisons se vérifie expérimentalement pour les couples de corps : styrolène-propénylbenzène, aldéhyde cinnamique-cinnamate d'éthyle.

CONCLUSION

Nous avons constaté expérimentalement que les intensités de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Raman étaient liées à la conjugaison, c'est-à-dire à la délocalisation des électrons π, qui a pour effet d'augmenter la polarisabilité moyenne de la molécule ainsi que son anisotropie. L'état de conjugaison des molécules nous renseigne sur l'exaltation de leur spectre Raman : celle-ci porte d'une part sur l'ensemble du spectre et d'autre part renforce encore certaines raies bien déterminées.

Nous pouvons résumer ainsi les rapports qualitatifs existant entre l'exaltation d'un spectre et la structure chimique du corps qui le produit :

1° Pour que le spectre soit intense il faut que la molécule contienne des liaisons multiples conjuguées, effectivement coplanaires.

2° La conjugaison d'un radical non saturé avec une double liaison exalte plus l'intensité que la conjugaison de ce même radical avec une triple liaison.

3° L'effet de conjugaison se manifeste également lorsque les doubles liaisons unissent des atomes de nature différente.

4° Les radicaux saturés influent sur l'intensité, en affaiblissant l'effet dû à la conjugaison ; cet affaiblissement dépend de la position du radical dans la molécule.

5° L'indice de réfraction ou mieux l'exaltation de la réfraction moléculaire indique le sens de variation de l'intensité du spectre de diffusion.

Du point de vue théorique, l'étude quantitative du phénomène nécessiterait la comparaison des intensités de diffusion expérimentales aux intensités calculées à partir des polarisabilités moyennes et des anisotropies optiques déduites de la structure électronique. Les équations de résolution ont été indiquées, mais, par suite des difficultés de calcul seul l'exemple du cis butadiène a été abordé. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

(Travail effectué au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne sous la direction de M. le Doyen Cabannes).

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Bourguel. — *C. R.*, 1932, **195**, 311.
(2) D. Biquard. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, **8**, 55.
(3) K. W. F. Kohlrausch. — *Ramanspektren*, Leipzig, 1943, 305.
(4) M. Harrand. — *C. R.*, 1949, **229**, 187.
(5) Tatevski, Treshchova, Skuarchenko, Leuina. — *Zh. fiz. khim. U. R. S. S.*, 1949, **23**, 657.
(6) Le Van Thoï, R. Golse. — *C. R.*, 1950, **230**, 210 et 1762.
(7) *a*) J. Cabannes, R. Lennuier, M. Harrand. — *C. R.*, 1946, **223**, 301 ; *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 69.
b) M. Harrand. — *J. de Phys.*, 1948, **9**, 81.
(8) M. Harrand, R. Lennuier. — *C. R.*, 1946, **223**, 356.
(9) M. Harrand. — *C. R.*, 1948, **226**, 241.
(10) M. Harrand, J. Guy. — *C. R.*, 1948, **226**, 430.
(11) M. Harrand. — *C. R.*, 1949, **229**, 1217.
(12) D. Biquard. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, **6**. 1230.
(13) M. Harrand, H. Martin. — *C. R.*, 1951, **232**, 712.
(14) J. Cabannes. — *Rev. Scient.*, 1943, **81**, 422.
(15) J. Guy. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, **16**, 731.
(16) J. Guy. — *Ann. de Phys.*, 1949, **4**, 744.
(17) J. Cabannes, A. Rousset. — *Ann. de Phys.*, 1933, **19**, 229.
(18) P. Jacquinot. — *Rev. Opt.*, 1942, 15.
A. Arnulf. — *Le Vide*, 1946, **1**, 129.
(19) C. R. Bailey, R. R. Gordon, J. B. Hale, N. Herzfeld, C. K. Ingold, H. G. Poole. — *J. chem. Soc.*, 1946, 299.
(20) K. W. F. Kohlrausch. — *Ramanspektren*. Leipzig, 1943, 363.
(21) P. Peyrot. — *Ann. de Phys.*, 1938, **9**, 335.
(22) J. Guy, M. Harrand. — *C. R.*, 1952, **234**, 616.
(23) J. C. Slater, J. G. Kirkwood. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 682.
(24) J. Guy, M. Harrand. — *C. R.*, 1952, **234**, 716.
(25) C. A. Coulson. — *La Liaison chimique*. Colloques internationaux du C. N. R. S., **18**, 12 ; *J. de Chim. Phys.*, 1949, **46**, 198.
(26) J. O. Hirschfelder. — *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 555.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2714. — 3-1953.

MESURES CALORIMÉTRIQUES DE L'ÉNERGIE DES RAYONS X
IONISATION DE L'AIR ET DES GAZ RARES
NOUVELLES DÉTERMINATIONS DES CONSTANTES : ÉNERGIE DE FORMATION D'UNE PAIRE D'IONS, ε. RENDEMENT EN FLUORESCENCE, u_s. AMPLITUDE DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION, δ

Par M. H. TELLEZ-PLASENCIA

Chargé de Recherches au C. N. R. S.
Laboratoire central des Services chimiques de l'Etat.

INTRODUCTION

Nous avons développé précédemment une théorie [1] permettant de rendre compte du travail d'ionisation produit par les rayons X dans différents récepteurs : chambre d'ionisation, compteur, émulsion photographique, réactions photochimiques. Nous avons introduit des corrections [2, 3, 4, 5], permettant de tenir compte de certains effets secondaires susceptibles de modifier les résultats des mesures.

Il était intéressant de chercher à appliquer nos formules à l'ionisation des gaz rares, en vue, d'abord, de vérifier leur validité, et ensuite de déterminer une nouvelle fois les valeurs de certaines constantes : énergie de formation d'une paire d'ions, rendement en fluorescence, amplitude des discontinuités d'absorption, qui, surtout les deux dernières, ont fait l'objet d'un nombre restreint de déterminations, et laissent subsister des discordances assez sensibles.

Le choix des gaz rares se justifie largement : ils offrent des repères réguliers à travers le système périodique ; ils sont strictement monoatomiques, et n'exigent donc pas une absorption d'énergie pour

[Publ]ication périodique bimestrielle.

rompre les liaisons moléculaires; ils sont, enfin, de plus en plus, utilisés pour les mesures (compteurs). Nous avons exclu des nôtres l'hélium, qui, avec l'hydrogène, fera l'objet d'un autre travail.

I. — PARTIE THÉORIQUE

A. — La formule qui permet de déterminer le travail d'ionisation i en fonction de l'énergie incidente I_0 — ou réciproquement — est :

$$i = CI_0(\alpha\tau + \sigma_E)\gamma = CI_0F(\lambda), \qquad (1)$$

avec :

$$\gamma = \frac{1 - e^{-\mu X}}{\mu}.$$

Dans cette formule, i, courant d'ionisation, est mesuré en unités e. s. c. g. s., rapportées ou non à l'unité de temps, suivant que le soit ou non I_0, énergie totale incidente (généralement par cm^2), mesurée en ergs, ou en calories. $F(\lambda)$ est un nombre sans dimensions, inférieur ou égal à l'unité, qui indique le rendement en ions de l'énergie incidente. Ainsi :

$$i_T = CI_0 = \frac{i}{F(\lambda)} \qquad (2)$$

exprime l'ionisation que l'on obtiendrait si le rayonnement était totalement absorbé par le gaz. C est donc une constante qui permet de passer du système de mesure de i à celui de I_0. Si I_0 est exprimé en ergs, on peut l'exprimer en électron-volts en le multipliant par l'équivalent E_{eV} d'un erg en eV [1] :

$$E_{eV} = 6{,}242\,1 \times 10^{11}. \qquad (3)$$

D'un autre côté, l'ionisation totale, exprimée en charges électroniques, est :

$$i_{Te} = \frac{i}{F(\lambda)} \times N_e, \qquad (4)$$

N_e étant le nombre d'électrons par unité électrostatique [1] :

$$N_e = \frac{1}{e} = 2{,}082\,25.10^9. \qquad (5)$$

[1] D'après R. T. Birge, *Reports on Progress in Physics*, 1941, 8, 90.

L'énergie de production d'une paire d'ions, qui varie d'un gaz à l'autre sera :

$$\varepsilon = \frac{I_0}{i_T} \cdot \frac{E_{eV}}{N_e}. \tag{6}$$

Le facteur E_{eV}/N_e aura donc la valeur, d'après (3) et (5) :

$$\frac{E_{eV}}{N_e} = 2{,}997\,76 \times 10^2, \tag{7}$$

et la constante C :

$$C = \frac{i}{I_0 F(\lambda)} = \frac{299{,}776}{\varepsilon}. \tag{8}$$

Si I_0 était mesuré en calories, il faudrait remplacer, dans les équations précédentes, E_{ev} par l'équivalent d'une calorie en électron-volts, E_Q :

$$E_Q = 2{,}612\,63 \times 10^{19}. \tag{9}$$

On aura :

$$\frac{E_Q}{N_e} = 1{,}254\,72 \times 10^{10} \quad \text{et} \quad C = \frac{1{,}25472 \times 10^{10}}{\varepsilon}. \tag{10}$$

B. — Dans l'expression (1), le facteur γ — dans lequel μ est le coefficient d'absorption du gaz et X la longueur utile de la chambre d'ionisation — a les dimensions d'une longueur : le facteur $(\alpha\tau + \sigma_E)$, celles de l'inverse d'une longueur ; τ et σ_E sont les coefficients linéaires d'absorption photoélectrique et de formation d'électrons de recul ; α est un coefficient sans dimensions, inférieur à l'unité, traduisant la fraction d'énergie absorbée qui se transforme en travail électronique. Nous avons développé dans notre article [1] l'expression de α :

$$\alpha = (1 - u_{SK} M_K) Q_K + (1 - u_{SL} M_L) P_K Q_L + P_K P_L \tag{11}$$

qui peut se réduire à la forme :

$$\alpha = 1 - (Q_K u_{SK} M_K + P_K Q_L u_{SL} M_L) \tag{11 a}$$

avec, pour chaque niveau : $Q = 1 - \frac{1}{\delta}$, complément de l'inverse de la discontinuité d'absorption ; $P = \frac{1}{\delta} = 1 - Q$; $M = \frac{\lambda}{\lambda_C}$, rapport de la longueur d'onde du rayonnement incident à celle de la discontinuité ($C = K$ ou L) ; u_S = rendement en photons de fluorescence de l'absorption photoélectrique.

On peut encore — et c'est utile pour les calculs empiriques — représenter α sous la forme d'une droite :

$$\alpha = 1 - k\lambda, \quad \text{avec} \quad k = \frac{Q_K u_{SK}}{\lambda_K} + \frac{P_K Q_L u_{SL}}{\lambda_L}. \tag{11 b}$$

Dans d'autres travaux nous avons étudié avec M. P. Theron des corrections : *a*) pour tenir compte de l'énergie transformée en rayonnement de fluorescence et réabsorbée dans la chambre d'ionisation [2]; le facteur de correction est un terme α', qui s'ajoute à α ; *b*) pour tenir compte de l'erreur due, en l'absence d'électrodes de garde, à la perte d'énergie cinétique des électrons qui atteignent les parois de la chambre avant la fin de leur parcours [5] le terme correspondant α'' se soustrait de α ; *c*) enfin, pour tenir compte du rayonnement diffusé par effet Compton et réabsorbé dans la chambre : le terme correspondant, $\delta\sigma_S$, s'ajoute à σ_E. La formule (1) devient donc, avec toutes les corrections :

$$i = CI_0[(\alpha + \alpha' - \alpha'')\tau + \sigma_E + \delta\sigma_S]\gamma. \qquad (12)$$

C. — La formule (6) permet de calculer directement l'énergie de formation d'une paire d'ions dans chaque gaz, si l'on a fait des mesures de l'ionisation i, et de l'énergie incidente I_0 ; cette dernière par une méthode différente de la première.

La formule (11 *a*) permet encore de déterminer deux autres constantes, qui y figurent : l'amplitude des discontinuités d'absorption, δ_K et δ_L, et le rendement en fluorescence u_{sK} et u_{sL}, des deux niveaux. Des formules (11 *a*) et (12) on déduit :

$$1 - \alpha = 1 - \frac{i}{CI_0\tau\gamma} + \frac{\sigma_E + \delta\sigma_S}{\tau} + \alpha' - \alpha'' = Q_K u_{sK} M_K + P_K Q_L u_{sL} M_L. \qquad (13)$$

Dans cette formule, i, I_0 sont mesurés expérimentalement ; les coefficients d'absorption et de diffusion sont bien connus, ainsi que M_K et M_L ; C peut être calculée, par les formules (8) et (10), d'après les valeurs admises pour ε ; on en déduit, sur des données purement expérimentales, les constantes cherchées.

II. — DONNÉES NUMÉRIQUES POUR LE CALCUL DE F(λ)

1. Grandeurs indépendantes de la longueur d'onde. — Les valeurs Q_K, Q_L, u_{sK}, u_{sL} ont été calculées d'après des formules d'interpolation que nous avons publiées précédemment ([6], formules (4, 6)). Les longueurs d'onde, caractéristiques du niveau K, ont été empruntées aux tables [7] de Y. Cauchois et H. Hulubei ; les longueurs d'onde moyennes de la discontinuité L ont été calculées, d'après les données de ces mêmes tables, par la formule (14) du travail cité [6]. Ces valeurs sont réunies dans le tableau I.

TABLE 1. FONCTIONS DE Z.

Fonction	Air	Ne	A	Kr	Xe
Z	7,683	10	18	36	54
A	14,81	20,183	39,944	83,7	131,3
Z/A	0,5188	0,4955	0,4506	0,433	0,411
ρ (g/cm³)	$1,2935.10^{-3}$	$0,8999.10^{-3}$	$1,7836.10^{-3}$	$3,734.10^{-3}$	$5,859.10^{-3}$
λ_K (Å)	29.40	13,72	3,863	0,864	0,358
$\bar{\lambda}_L$ (Å)	–	461,0	50,94	7,191	2,513
δ_K	14,319	13,160	10,434	7,1164	5,3997
δ_L	11,655	10,870	8,9206	6,3573	4,9383
Q_K	0,9302	0,9240	0,9042	0,8595	0,8141
Q_L	0,9142	0,9080	0,8879	0,8427	0,7975
u_{SK}	0,00311	0,00963	0,09225	0,6035	0,8578
u_{SL}	–	–	0,000216	0,00343	0,1342
μ_K/ρ	–	1063,7	152,43	24,941	8,4753
μ_L/ρ	–	–	–	476,90	228,88
$k(\alpha)$	–	–	0,02159	0,6004	1,9602

2. Fonctions de la longueur d'onde. — A) *Longueurs d'onde.* — Elles ont été déterminées expérimentalement; nous y reviendrons dans la partie correspondante.

B) *Coefficients d'absorption* τ/ρ. — Les gaz rares n'ont guère fait l'objet de mesures des coefficients d'absorption; les mesures faites ne permettent pas d'avoir un ensemble cohérent pour tous les gaz. Ainsi, nous avons dû avoir recours aux formules publiées par Victoreen [8], qui sont généralement agréées. Pour l'air, par contre, les mesures de $\frac{\tau}{\rho}$ ne manquent pas : nous avons préféré utiliser les données expérimentales, dont nous avons établi la formule d'interpolation suivante :

$$\log_{10}\frac{\tau}{\rho} = 0,3434 + 3,077 \log \lambda + 0,1264.\lambda^{-0,525}. \qquad (14)$$

Les résultats obtenus avec cette formule sont un peu plus élevés que ceux de la formule de Victoreen : ils coïncident pourtant mieux avec les données d'autres auteurs et permettent une interprétation plus correcte de nos mesures.

C) *Coefficients de diffusion globale* σ_C/ρ *et de formation d'électrons de recul* σ_E/ρ. — Nous avons utilisé, pour tous les gaz, les formules de Klein-Nishina bien connues.

D) *Rendement en photoélectrons*, α. — Ce coefficient est égal au

complément du produit $k\lambda$; le tableau I présente les valeurs de K, et la figure 1 celles de α (avec et sans les corrections de réabsorption).

E) *Correction de réabsorption du rayonnement de fluorescence*, α'. — Cette correction n'est importante que pour les gaz lourds, Kr et Xe ; pour A, α est très proche de l'unité, et $\alpha + \alpha'$ est pratiquement égal à 1.

Le calcul de α', d'après les formules (13, 16, 20) de notre travail [2],

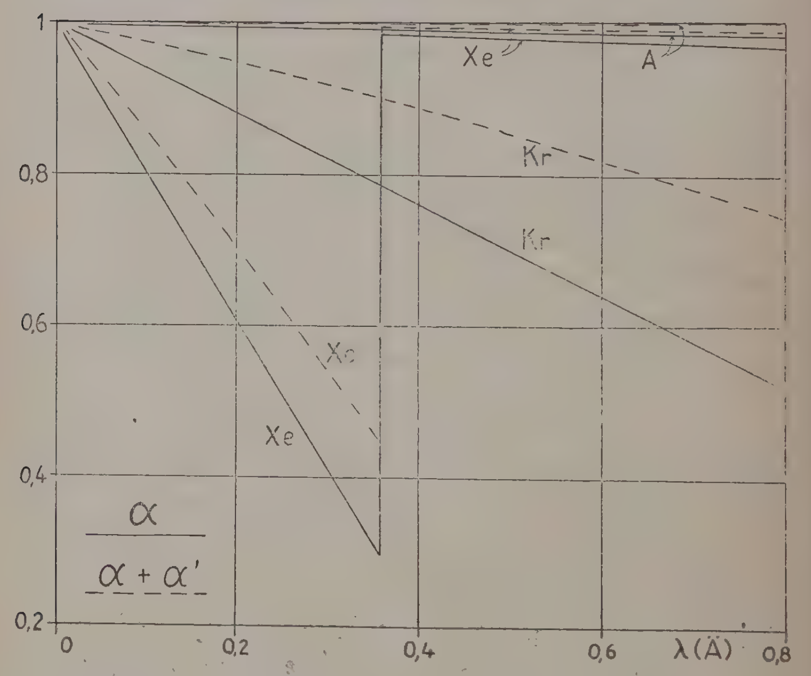


Fig. 1. — Facteur de rendement en photoélectrons, sans réabsorption (α) et avec réabsorption de fluorescence ($\alpha + \alpha'$).

implique comme variables les coefficients d'absorption du rayonnement incident, μ, et du rayonnement de fluorescence, μ_c; ce dernier est la somme de ceux correspondant aux différentes raies possibles, compte tenu de leurs intensités respectives.

Les longueurs d'onde de ces raies ont été empruntées aux tables de Cauchois-Hulubei [7] ; quelques-unes, qui ne figurent pas, ont été interpolées d'après la loi de Moseley, en faisant :

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z - n) \qquad (15)$$

et en prenant pour n les valeurs qui permettent le meilleur alignement avec les valeurs connues, dont on a d'abord déduit k.

Pour les intensités des raies K, nous avons utilisé la règle exposée dans notre article cité ([6], formule (15)); pour celles des raies L, nous sommes partis des valeurs mesurées par Parratt [9] pour 47 Ag en y appliquant les règles d'intensité établies par Siegbahn [10].

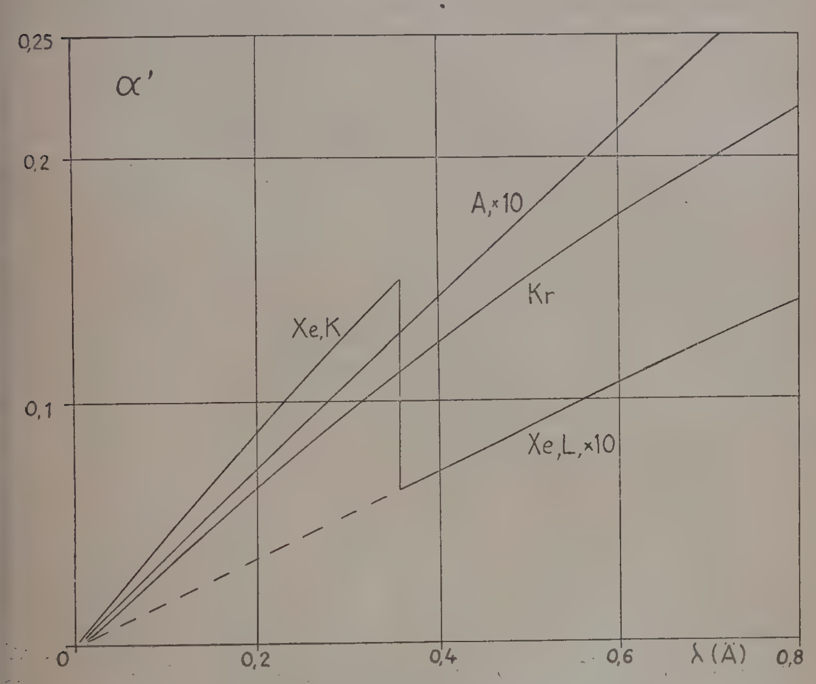


Fig. 2. — Facteur (α') de réabsorption de fluorescence.

Les valeurs de α' sont représentées dans la figure 2. Au contraire de α, α' dépend des dimensions de la chambre d'ionisation et de la pression du gaz : elle a été calculée pour les valeurs utilisées par nous.

α' croît avec λ et avec Z ; elle a une courbure qui augmente aussi avec Z, et avec le nombre quantique du niveau envisagé. Il y apparaît aussi une discontinuité K ; elle est due à la contribution du coefficient d'absorption du rayonnement incident.

La somme des deux fonctions, $\alpha + \alpha'$, représentée dans la figure 1, montre que, si la fonction d'ensemble est encore, pratiquement, une droite descendante, sa pente est moindre que celle de α, et sa valeur

plus grande : $\alpha + \alpha'$ devient pratiquement égale à l'unité pour A, et pour la zone L du Xe.

F) *Correction de réabsorption du rayonnement diffusé*, $\delta\sigma_S$. — Cette correction n'est nécessaire que pour les gaz légers, air et Ne ; pour ce dernier elle est déjà assez faible, par rapport à l'absorption totale. Elle a été calculée d'après les formules (8 à 13) de notre travail [4]. La variable est le coefficient d'absorption μ_D de la moyenne

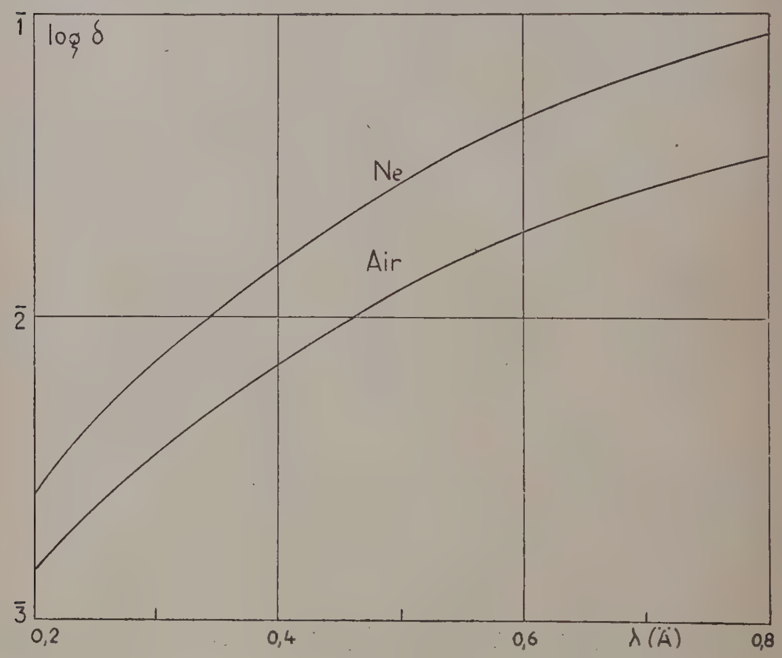


Fig. 3. — Facteur de réabsorption de diffusion.

des longueurs d'onde modifiées. La correction croît avec λ ; comme le montre la figure 3, la facteur δ a une allure exponentielle. On peut représenter, en effet, ce facteur par la formule d'interpolation :

$$\delta = 0{,}156\,79\mu_D X - 0{,}003\,98. \qquad (16)$$

μ_D étant le coefficient d'absorption globale — dont δ reproduit la légère courbure sur coordonnées logarithmiques — correspondant à la longueur d'onde moyenne du rayonnement modifié. C'est le produit du facteur δ par le coefficient σ_S de formation de photons modifiés, que l'on ajoute au coefficient σ_E de formation d'électrons de recul.

G) *Correction des pertes par défaut d'électrodes de garde*, α''. — Cette correction, étudiée par Walbridge [11] et modifiée par nous [5] s'est avérée insignifiante, du fait des grandes pressions, donc des faibles parcours des électrons dans tous les gaz, et des fortes intensités d'ionisation. Dans nos expériences, elle n'atteint pas 10^{-4} de l'ionisation totale. Nous n'en faisons donc pas état.

H) *Facteur* γ (formule 1). — Cette fonction a les dimensions d'une longueur; pour les petites valeurs de μX, on a à peu près $\gamma = X$; c'est la longueur de la chambre d'ionisation. Pour les grandes valeurs de l'exposant, γ diminue, et tend à la valeur limite $1/\mu$. Le numérateur indique la différence entre les énergies du rayonnement incident et émergent, pour l'unité d'énergie incidente. Dans le cas limite, toute l'énergie est absorbée. On représente souvent, d'ailleurs, la formule (1) sous la forme :

$$F(\lambda) = \frac{\alpha\tau + \sigma E}{\mu}(1 - e^{-\mu X}). \qquad (17)$$

Le deuxième facteur indique, comme nous venons de le dire, la fraction d'énergie retenue dans la chambre ; le premier, le rapport entre l'énergie utilisée et l'énergie absorbée ; il est donc un facteur de rendement.

Le facteur γ dépend des dimensions de la chambre et de la pression du gaz. Dans la formule (17) de $F(\lambda)$, le premier facteur peut être

TABLE 2. VALEURS DE F(λ).
(Réabsorption comprise).

Tension.	λ(Å)	Air	Ne	A	Kr	Xe
II-0	0,237	0,009486	0,01716	0,09366	0,5039	0,5693
II-1	0,247	0,01031	0,01918	0,1049	0,5421	0,5715
II-2	0,274	0,01287	0,02485	0,1371	0,6372	0,5572
I-0	0,275	0,01302	0,02521	0,1413	0,6421	0,5555
I-1	0,281	0,01368	0,02674	0,1500	0,6569	0,5497
I-2	0,301	0,01604	0,03212	0,1798	0,7174	0,5278
II-3	0,326	0,01939	0,03992	0,2213	0,7734	0,4936
I-3	0,341	0,02166	0,04509	0,2481	0,7989	0,4722
II-4	0,398	0,03219	0,06928	0,3615	0,8511	0,7610
I-4	0,403	0,03322	0,07173	0,3722	0,8529	0,7727
II-5	0,456	0,04614	0,1012	0,4880	0,8564	0,8733
I-5	0,460	0,04744	0,1043	0,4989	0,8558	0,8805
I-6	0,552	0,07737	0,1712	0,6921	0,8302	0,9588
I-7	0,642	0,1164	0,2546	0,8415	0,7976	0,9767

obtenu par le quotient des coefficients massiques, quelle que soit la densité. Pour le deuxième, on obtient μ de l'exposant en multipliant $\frac{\mu}{\rho}$ par la densité du gaz, dans des conditions normales de pression et de température, et par la pression du gaz dans la chambre, ramenée à 0° et divisée par 760 mm. Hg. Nous donnerons ces valeurs dans la partie expérimentale.

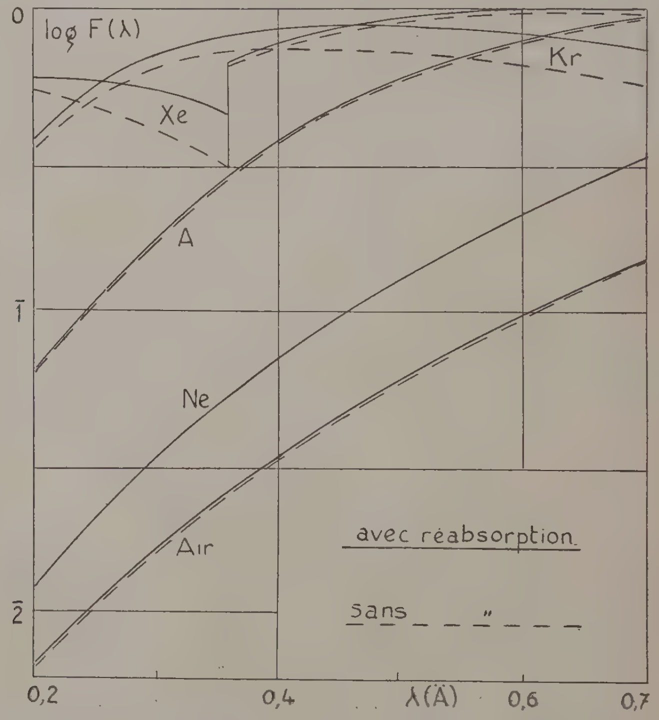


Fig. 4. — Fonction d'utilisation de l'énergie incidente, F(λ).

I) $F(\lambda)$. — L'ensemble des différents facteurs ci-dessus constitue la fonction de la longueur d'onde qui exprime le rapport, au système d'unités près, entre le travail d'ionisation i et l'énergie incidente I_0. Les valeurs de cette fonction sont représentées dans le tableau II et la figure 4. On voit que, sur des coordonnées logarithmiques, F(λ) s'écarte peu d'une droite pour les gaz légers, Air et Ne.

Il en est de même pour l'argon, mais du côté des grandes λ la fonction s'incurve et tend asymptotiquement vers l'unité. Tel est encore le cas du Xe, au delà de la discontinuité K ; F(λ) devient très

proche de 1. Pour Kr et pour Xe, dans la zone $\lambda < \lambda_K$, le cas est un peu plus complexe ; $F(\lambda)$ passe par un maximum, pour diminuer ensuite. Ceci est dû au fait que, tandis que τ croît rapidement avec λ, $(\alpha + \alpha')$ diminue rapidement, ainsi que γ. C'est également pour ces deux derniers gaz que la réabsorption du rayonnement de fluorescence joue le rôle le plus important.

L'allure de $F(\lambda)$ pour le Kr, permet, en utilisant ce gaz, de faire des mesures à peu près indépendantes de la longueur d'onde, dans une région assez étendue du spectre : il constitue un système « orthochromatique ». Il en est de même pour Xe, au delà de 0,6 Å environ, et pour A, au delà de 1 Å. Dans ces domaines, l'ionisation exprime — à l'unité C près, qui varie d'un gaz à l'autre — la valeur de l'énergie incidente, quel que soit le spectre qui la compose : ce sont, pour ainsi dire, des systèmes « panchromatiques ». Soulignons que, pour les rayonnements utilisés en cristallographie le xénon présente des avantages appréciables : grande absorption, ionisation élevée.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Rayonnements. — Nous avons utilisé le rayonnement complexe émis par un appareil de radiographie médicale, sous des tensions dont la plus haute est d'environ 90 kV, et fortement filtré. Il s'agit de définir une longueur d'onde moyenne, ou plutôt, la moyenne de la fonction de λ que l'on utilise. Si $f(\lambda)$ est une fonction quelconque de λ, sa valeur moyenne sera :

$$\overline{f(\lambda)} = \frac{\int_{f(\lambda_0)}^{\infty} I_\lambda f(\lambda) df(\lambda)}{\int_{f(\lambda_0)}^{\infty} I_\lambda df(\lambda)} . \qquad (18\text{ A})$$

Si $f(\lambda)$ varie peu avec λ, ou si elle présente des discontinuités (cas du Kr et du Xe pour la $F(\lambda)$ (1)) on a recours à cette autre formule :

$$\int_{\lambda_0}^{\bar{\lambda}} I_\lambda f(\lambda) d\lambda = \int_{\bar{\lambda}} I_\lambda f(\lambda) d\lambda . \qquad (18\text{ B})$$

Nous avons appliqué l'une et l'autre aux spectres de nos rayonnements, obtenus au moyen d'un spectrographe autocollimateur de Seeman. Si D_λ est la densité photographique, et si $f(D_\lambda)$ définit une expression particulière de la densité, nous aurons :

$$f(D_\lambda) = K I_\lambda F(\lambda)_{AgBr} . \qquad (19)$$

$F(\lambda)_{AgBr}$ définit l'utilisation de l'énergie par l'émulsion. On en déduit, en unités arbitraires, une mesure de l'énergie incidente :

$$KI_\lambda = \frac{f(D_\lambda)}{F(\lambda)_{AgBr}} . \tag{20}$$

Si nous traçons, sur un axe d'abscisses correspondant aux $F(\lambda)$ des gaz, les courbes, soit de KI_λ, soit de $KI_\lambda F(\lambda)_{gaz}$, on pourra utiliser les formules (18 A, B), et déduire la valeur moyenne de $F(\lambda)$; les λ correspondantes servent à calculer les autres facteurs.

TABLE 3. LONGUEURS D'ONDE, ETENDUES SPECTRALES.

Tensions	mA	Filtres	λ_0	$\bar{\lambda}$	$\bar{\lambda}/\lambda_0$	n
Série I.		mm Al				
0	1	8	0,145	0,275	1,8972	0,9235
1	3	8	0,145	0,281	1,9400	0,9561
2	4	7	0,164	0,301	1,8354	0,8761
3	4	6	0,219	0,341	1,5662	0,6473
4	4	5	0,288	0,403	1,3979	0,4833
5	5	3	0,391	0,460	1,1772	0,2353
6	8	2	—	0,552	—	—
7	10	1	—	0,642	—	—
Série II.		mm Cu				
0	1	0,8	0,145	0,237	1,6317	0,7064
1	3	0,8	0,145	0,247	1,7007	0,7661
2	4	0,6	0,164	0,274	1,6683	0,7384
3	5	0,5	0,219	0,326	1,4881	0,5735
4	5	0,2	0,288	0,398	1,3806	0,4653
5	5	0,1	0,391	0,456	1,1650	0,2203

Les résultats obtenus sont très peu différents pour les trois gaz légers (Air, Ne, A) et encore assez proches pour les gaz lourds, Kr, Xe. Nous avons utilisé deux séries différentes de λ, désignées par série I et série II, et représentées dans le tableau III et la figure 5. L'étendue spectrale est indiquée en octaves : le nombre n d'octaves est exprimé par :

$$n = \frac{\log \bar{\lambda} - \log \lambda_0}{\log 2} . \tag{21}$$

2. **Mesures de l'énergie totale, I_0.** — On peut utiliser pour ces mesures deux genres de méthodes.

A) Dénombrer les quanta incidents, au moyen d'un compteur G. M. (Steenbeck) ou d'une chambre de Wilson (Nicodemus). Ces techniques introduisent une nouvelle $f(\lambda)$ comprenant l'absorption, la diffusion et la réabsorption.

B) Mesurer la chaleur produite par le rayonnement dans un bolomètre, une thermopile, ou dans un fluide dilatable. Dans les deux

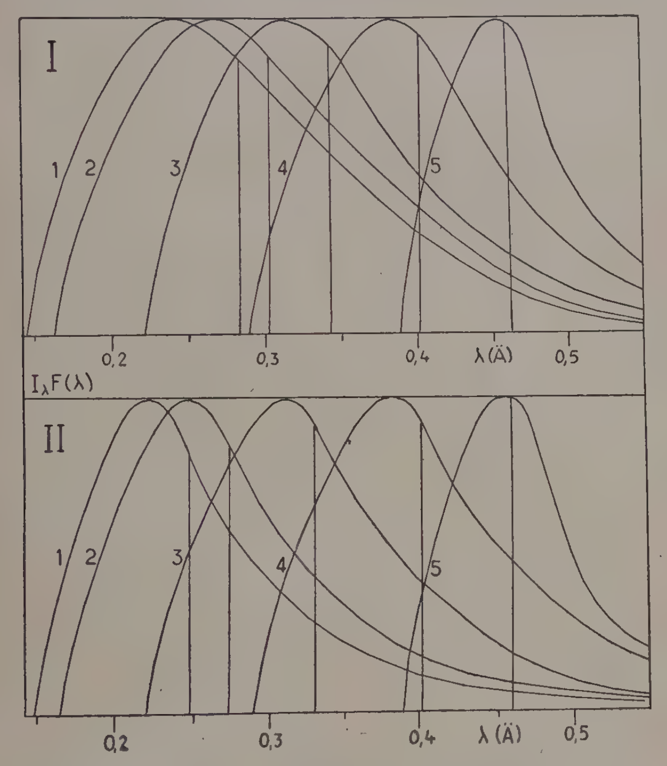


Fig. 5. — Distributions spectrales des rayonnements.

premiers cas, la variation de température est directement proportionnelle à l'absorption, et inversement à la masse de l'absorbant : il y a donc, pour chaque rayonnement, une masse critique, qui produit la température maximum. En outre les pertes par fluorescence et diffusion sont difficiles à estimer.

La dilatation d'un fluide n'a pas ces défauts. Les réactions photochimiques rendent précaire l'emploi de solutions ou de corps composés. Il vaut mieux utiliser un corps simple. Nous avons le choix entre quatre : Br, Hg, Kr, Xe. Nous étudions actuellement un

thermomètre différentiel au xénon ; pour le présent travail nous avons utilisé un thermo-calorimètre au brome, très sensible : le seul défaut est qu'il exige une stabilisation parfaite de la température. La théorie de ce genre d'instruments a été développée par Rump [12].

Si nous faisons : $\Delta\theta =$ variation de température ; $\Delta Q =$ variation de chaleur ; $\Delta V =$ dilatation ; $V =$ volume ; $\beta =$ coefficient de dilatation ; $\rho =$ densité et $c =$ chaleur spécifique, nous aurons :

$$\Delta V = V.\beta.\Delta\theta. \qquad (22)$$

Mais :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta Q}{V.\rho.c} \qquad (23)$$

d'où :

$$\Delta V = \frac{\Delta Q.\beta}{\rho.c} \quad \text{et} \quad \Delta Q = \frac{\Delta V\ \rho.c}{\beta}. \qquad (24)$$

La dilatation, ΔV, est donc indépendante de la température et du volume ; ce qui permet d'employer une grande masse de liquide et, partant, un très faible $\Delta\theta$, et en même temps de supprimer totalement les pertes de rayonnement et de chaleur. D'après des données empruntées au *Handbook of Chemistry and Physic*, nous avons pour le brome à 26° (température de l'expérience) : $\beta = 0{,}001\,108\,9$; $\rho = 3{,}116\,55$; $c = 0{,}107\,1$ cal./g.

Donc :

$$\frac{\Delta V}{\Delta Q} = 0{,}003\,3253\ \frac{\text{cm}^3}{\text{cal.}} ;$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta V} = 300{,}722\ \frac{\text{cal.}}{\text{cm}^3}. \qquad (25)$$

Le capillaire de dilatation ayant une section de $2{,}086\,7 \times 10^{-4}$ cm² (0,163 mm. ∅) l'élongation est de 159,357 mm./cal. (l'appareil de Rump donnait 168 cm., mais avec un système à deux phases).

On aura donc une dilatation de 0,015 9 cm. pour 10^{-3} cal. et de 0,038 1 cm. pour 10^5 ergs. La limite de lisibilité de l'échelle, au cathétomètre, est de 0,05 mm., correspondant à $3{,}14 \times 10^{-4}$ cal., ou à $1{,}31 \times 10^4$ ergs.

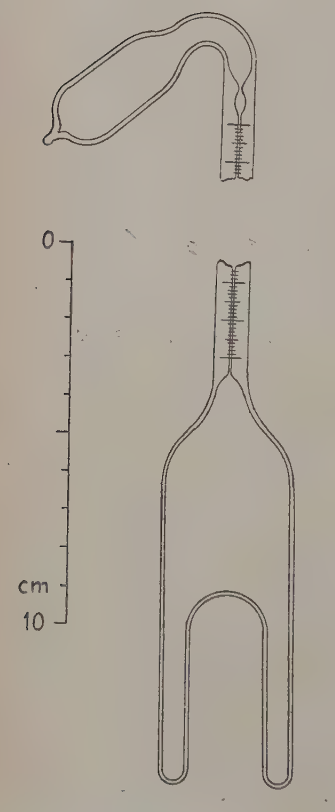


Fig. 6.
Thermo-calorimètre à brome.

Or, le rendement horaire de nos rayonnements est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} cal.

Le thermocalorimètre (fig. 6) a la forme d'un « corps noir »; les pertes de rayonnement ne peuvent avoir lieu que sous un angle de 0,115 stéradians et n'atteignent, comme maximum, que 0,009 de l'énergie incidente.

Malgré la faible valeur de $\Delta\theta$, les pertes de chaleur existent; la courbe d'échauffement à flux constant, tend à un palier.

Si t est le temps d'irradiation, et T une constante, ayant les dimensions d'un temps, on aura :

$$dV = k.dt.e^{-\frac{t}{T}} \tag{26}$$

et la dilatation ΔV, pour un intervalle de temps fini, Δt, sera :

$$\Delta V = kT\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{T}}\right). \tag{27}$$

Pour $T \gg \Delta t$, on aura :

$$\Delta V \cong k\Delta t. \tag{28}$$

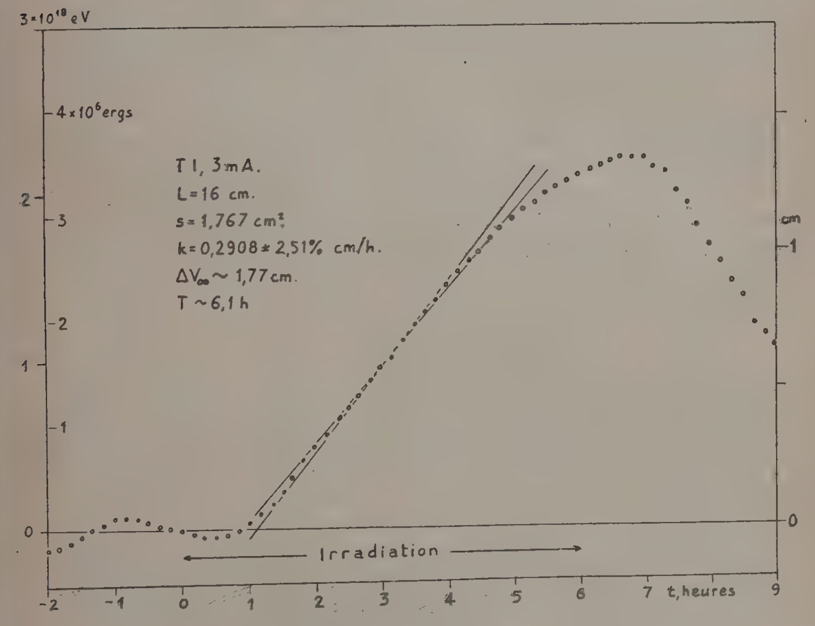


Fig. 7. — Courbe de dilatation du thermo-calorimètre.

C'est ce qui se passe effectivement au début de l'irradiation. D'après la formule (25) la valeur de K sera :

$$k = 0{,}0033253 \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \tag{29}$$

Pour $\Delta t \gg T$, la courbe tend vers une valeur d'équilibre :

$$\Delta V_{\text{lim}} = kT; \qquad T = \frac{\Delta V_{\text{lim}}}{k}. \tag{30}$$

En réalité, il existe un temps de retard, dû à la transmission de chaleur entre le brome et le verre et à la viscosité du brome. Tout se passe comme si la courbe (26) était décalée sur l'axe des temps (fig. 7).

La cuve est enfermée dans une enceinte vide, ayant en face de la cuve d'absorption une fenêtre de 0,8 mm. de rhodoïd (La chambre d'ionisation possède une membrane analogue, et il est inutile d'en calculer l'absorption, qui s'ajoute aux filtrations constantes). Le tout est enfermé dans une double enceinte, placée dans un thermostat, réglé au 1/100 de degré ; le laboratoire lui-même est maintenu à température constante, à 1/4 de degré près. La colonne de brome ne montre que des fluctuations — d'une période de 90 minutes, assez régulière — de ± 1,5 mm., qui correspondent à ± 0,000 06° C. Le seul défaut du système est sa grande inertie thermique (il faut une semaine pour aboutir à un régime d'équilibre). Les irradiations, de 3 à 6 heures, sont contrôlées par une observation de 2 heures, avant et après.

3. Mesure des courants d'ionisation. — A) Nous avons utilisé une chambre d'ionisation à gaz comprimé, en réglant les pressions de façon à obtenir : 1) que le parcours maximum des électrons soit inférieur au rayon de la chambre ; 2) que les densités effectives des gaz comprimés soient, pour tous les gaz, à peu près les mêmes [1].

Le parcours des électrons a été calculé d'après la formule de Glocker [13] :

$$\log R = 1{,}72 . \log E - 5{,}31 \tag{31}$$

R étant le parcours en g./cm² et E l'énergie des électrons en KeV. Il faut une masse de gaz de 1,864 g. pour remplir une chambre de 5 cm. Ø et 21,1 cm. de long et pour retenir toute l'énergie des électrons de 90 KeV, ou au-dessous, avant qu'ils atteignent les parois.

[1] Les gaz rares nous ont été fournis par la Société « L'Air Liquide » de Paris. Nous remercions cette Société, et notamment ses ingénieurs du département des gaz rares, pour leur bienveillante coopération à nos travaux.

Les pressions minima nécessaires, et celles effectivement utilisées par nous, sont indiquées dans le tableau 4 :

TABLE IV

Pressions (atm. à 0° C)	Air	Ne	A	Kr	Xe
Minimum	4,67	6,78	3,40	1,66	1,06
Effective	5,567	9,252	5,245	2,518	1,557

B) *Volume d'ionisation.* — Le faisceau de rayons X est canalisé par deux diaphragmes circulaires (fig. 8) : l'un, de rayon r_1, à la sortie du générateur ; l'autre, de rayon r_2 à l'entrée de la chambre de mesure, séparés par la distance L ; l est la longueur de la chambre. Comme le montre la figure 8,I, il se forme, à l'intérieur de la chambre, deux cônes de rayons : un, de « pleine lumière », d'ouver-

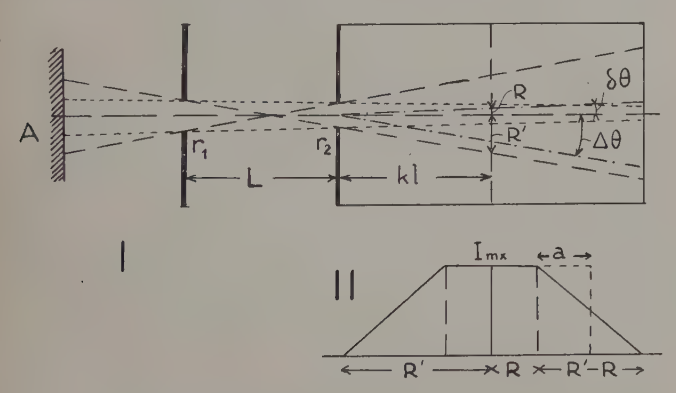


Fig. 8. — Distribution de l'énergie dans la chambre d'ionisation.

ture δθ, d'où l'on voit tout le cercle r_1 à travers r_2 ; un autre, de « pénombre », d'où r_1 n'est vu que partiellement. La section du premier, à une distance $kl < l$ de r_2, aura pour rayon R :

$$R = \frac{kl}{L}(r_2 - r_1) + r_2. \tag{32}$$

Celle du deuxième cône, enveloppant le premier, aura pour rayon, total R + R', avec :

$$R' = \frac{kl}{L}(r_2 + r_1) + r_2. \tag{33}$$

La distribution de l'énergie dans ces cônes est représentée dans la figure 8,II. Celle de « pleine lumière » correspond au demi-rectangle RI_{mx}; celle de « pénombre », à la surface du triangle $\frac{1}{2}(R'-R)I_{mx}$; l'énergie totale, au demi-trapèze, somme des précédentes.

Si l'énergie était distribuée uniformément, on aurait un rectangle, de surface égale a celle du demi-trapèze, et de base R_u :

$$R_u = R + \frac{R'-R}{2} \qquad (34)$$

soit, d'après les formules (32, 33) :

$$R_u = r_2\left(1 + \frac{kl}{L}\right) \qquad (35)$$

l'énergie, dans toute section équatoriale de la chambre, à la distance kl, est proportionnelle à πR_u^2; si, *abstraction faite de l'absorption*, on tient compte de la loi du carré de la distance, on aura, au point kl, l'intensité I_{kl} :

$$I_{kl} = \pi r^2\left(\frac{L+kl}{L}\right)^2 \times \left(\frac{1}{L+kl}\right)^2 = \frac{\pi r^2}{L^2} \qquad (36)$$

c'est à-dire la même qu'au diaphragme d'entrée, et indépendante du diaphragme r_1 du foyer (pourvu qu'il limite réellement la surface de celui-ci). Le volume ionisé est $\pi r^2 l$.

Pour réduire les résultats des mesures à une ionisation standard, par mA dans le tube de rayons X, par centimètre carré de surface irradiée, par seconde, à une distance type (25 cm.) il faut multiplier les ionisations mesurées, i_m par un facteur comprenant toutes ces corrections plus l'absorption des rayons X en chemin, par l'air atmosphérique. Si C est le courant dans l'ampoule en mA, $S = \pi r_2^2$, D la distance du foyer à r_2, et μ le coefficient d'absorption de l'air, l'ionisation standard i sera :

$$i = i_m \frac{1}{C}\frac{D^2}{25^2} \cdot \frac{1}{S}\, e^{-\mu L} \qquad (37)$$

le volume ionisé n'intervient pas dans cette formule, car il est modifié par l'absorption ; il apparaît dans le facteur γ, qui remplace l, et qui donne le volume utile par unité de surface : l'ionisation par centimètre cube sera obtenue en divisant i par γ.

Le tableau XI indique les diaphragmes, distances et pressions utilisées.

C) *Dispositif électrométrique.* — On utilise une lampe électromètre (fig. 9), dont la grille comporte une résistance de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} ohms, obtenue par vaporisation cathodique de platine. Bien que ce ne soit pas toujours le cas, cette résistance se comporte

comme ohmique $\left(\frac{i_m}{V} = \text{constante}\right)$ dans les limites de i_m utilisées par nous. Les variations du courant de saturation dépassent la partie rectiligne de la caractéristique de grille. Au lieu de réduire la valeur de la résistance de mesure, et avec elle la sensibilité et la précision, nous préférons compenser la chute de tension Ri_m par une f. e. m. égale et de signe contraire, fournie par le groupe E : lorsque l'équilibre est atteint, on aura $Ri_m - V = 0$. Dans ces conditions, la chute de tension en R ne se soustrait pas de la haute tension G appliquée à la chambre d'ionisation, et la saturation n'est pas modifiée. Le « bruit de fond » est compensé au moyen de D.

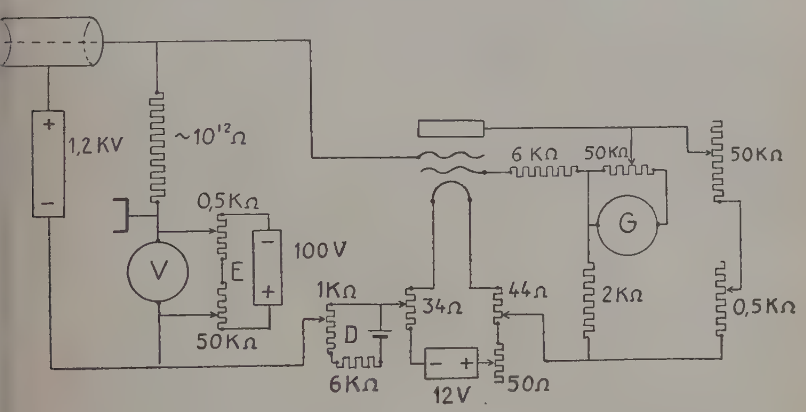


Fig. 9. — Montage de la chambre d'ionisation et de la lampe électromètre.

La valeur de R n'étant ni bien connue ni stable, il vaut mieux prendre comme courant de référence celui que fournit un étalon à l'oxyde d'uranium, que nous avons décrit ailleurs [14]. Cette chambre, étalonnée par le service des mesures de l'Institut du Radium de Paris, fournit un courant de 0,150 u. e. s. c. g. s. par seconde : si V est la tension de compensation obtenue avec la chambre à rayons X, et U celle de la chambre à uranium, on aura, en u. e. s. c. g. s. :

$$i_m = 0,150 \frac{V}{U}. \tag{38}$$

C'est cette valeur de i_m que l'on substitue dans la formule (37) pour obtenir l'ionisation standard.

La saturation est obtenue avec 600 volts, pour la chambre d'uranium, et avec 1 200 volts, pour la chambre à rayons X, avec tous les gaz et toutes les intensités ; à cause de la pression des gaz, il n'y a pas d'ionisation par choc, et le palier est bien horizontal.

Les mesures ont été faites avec cinq diaphragmes de surfaces différentes et trois distances pour chaque gaz et chaque longueur d'onde. Les résultats sont très cohérents. On a choisi pour chaque gaz et pour chaque longueur d'onde les distances et les diaphragmes donnant des valeurs de V proches de U.

4. **Approximation des mesures.** — Nous devons tenir compte des erreurs commises dans les trois expériences qui interviennent dans chaque mesure : détermination de F(λ), mesures calorimétriques et mesures d'ionisation.

A) Les échelles des instruments de mesure ont été soigneusement vérifiées — l'emploi d'une méthode de zéro élimine d'ailleurs cette source d'erreur, ainsi que les surfaces des diaphragmes, distances, masses, pressions des gaz, etc.

La distance du foyer de rayons X au diaphragme de sortie a été déterminée — le foyer étant inaccessible — par une méthode de triangulation : on photographie le foyer à travers deux trous d'epingle dans une plaque de plomb ; les distances des orifices entre eux, de la plaque de plomb et du film au diaphragme étant connues, le calcul est simple. Cette distance est, en moyenne, de 8,3 cm. En réalité, il s'agit d'un foyer de Goetz, d'une longueur de 1 cm., mais l'erreur commise en prenant cette valeur moyenne est négligeable pour les distances d'irradiation utilisées.

B) *Erreurs dans la détermination de* F(λ). — Ces erreurs, dans la méthode spectrale utilisée, procèdent principalement de la détermination photographique du spectre de λ et de I(λ) ; nous avons calculé graphiquement les limites maxima et minima des intégrales qui interviennent dans les formules (18, A, B). L'écart maximum est inférieur à 1 o/o.

Mais plus importantes sont les fluctuations de F(λ) dues aux variations de la tension du secteur. Pour en tenir compte, nous avons déterminé la valeur du filtre de demi-absorption avant chaque série de 15 mesures, pour chaque longueur d'onde et chaque gaz : nous avons déterminé la courbe de F(λ) en fonction de ce filtre et, sur elle, la valeur de l'écart probable de F(λ). Les valeurs de ces écarts sont indiquées dans les tableaux V et VI. Ces écarts ne sont pas influencés par les distances, les diaphragmes, etc... Ils sont toujours plus faibles que les écarts des mesures d'intensité.

C) *Erreurs dans les mesures d'ionisation.* — Ces erreurs dépendent des fluctuations de la tension du secteur, qui agissent à la fois sur la tension et sur l'intensité dans l'ampoule, mais aussi des écarts dans les distances et les dimensions des diaphragmes. Grâce au grand nombre de mesures, les moyennes sont assez précises. Les tableaux V et VI indiquent l'erreur probable de chaque série, c'est-

TABLE 5 RESULTATS DES MESURES. SERIE I.

Valeurs expérimentales rapportées à : 1 mA, 1 cm², 1 s, à L = 25 cm.

GAZ, Fonctions.	RAYONNEMENTS.							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Tous les gaz :								
I_0, eV.10^{-10} :	1021,01±2,51%	692,18±1,81%	479,01±2,75%	188,92±3,22%	53,563 (calc.)	38,458 (calc.)	7,924 (calc.)	5,063 (calc.)
AIR :								
i_T, e.10^{-10} :	30,313±6,46%	21,029±6,23%	14,336±3,11%	5,7831±4,85%	1,6385±7,15%	1,1763±6,32%	0,24502±3,81%	0,15969±5,34%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e :	33,68±8,97%	32,92±8,04%	33,41±5,86%	32,67±8,07%	32,69±13,22%	32,70±11,43%	32,34±6,49%	31,71±8,15%
Ne :								
i_T, e.10^{-10} :	36,700±8,21%	25,570±5,95%	17,662±6,39%	7,0177±5,21%	1,9680±6,01%	1,3983±7,29%	0,29729±7,84%	0,17636±9,80%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e :	27,82±10,72%	27,07±7,76%	27,12±9,14%	26,92±8,43%	27,22±10,94%	27,50±13,37%	26,65±14,55%	28,71±17,07%
A :								
i_T, e.10^{-10} :	37,357±3,10%	25,811±3,53%	17,628±3,57%	7,0713±2,81%	2,0147±3,30%	1,4463±2,88%	0,29845±4,75%	0,19635±6,64%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e :	27,33±5,61%	26,82±5,34%	27,17±6,32%	26,72±6,03%	26,59±5,52%	26,59±4,55%	26,55±8,37%	25,79±10,75%
Kr :								
i_T, e.10^{-10} :	40,669±8,02%	27,285±6,78%	18,515±8,31%	7,3565±8,39%	2,2041±9,50%	1,5541±7,56%	0,32916±8,71%	0,19293±6,74%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e :	25,11±10,53%	25,37±8,59%	25,87±11,06%	25,68±11,61%	24,30±17,92%	24,75±13,91%	24,07±16,29%	26,24±10,95%
Xe :								
i_T, e.10^{-10} :	54,807±3,67%	35,866±4,82%	26,001±4,35%	—	2,7663±6,53%	1,9199±3,94%	0,40637±4,38%	0,25285±6,22%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e :	18,63±6,18%	19,30±6,63%	18,42±7,10%	—	19,36±11,92%	20,03±6,67%	19,50±7,63%	20,02±9,91%

TABLE 6 RESULTATS DES MESURES. SERIE II.
Valeurs expérimentales rapportées à : 1 mA, 1 cm^2, 1 s, à L = 25 cm.

GAZ, Fonctions.	RAYONNEMENTS.					
	0	1	2	3	4	5
Tous les gaz: I_0, eV.10^{-10}:	245,97±2,57%	130,97±2,43%	99,905±2,92%	15,7095 (calc.)	21,160 (calc.)	24,8785 (calc.)
AIR: i_T, e.10^{-10}:	7,1874±7,69%	3,9012±6,57%	2,8645±8,94%	0,4784±6,67%	0,63960±8,77%	0,74222±7,28%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e:	34,22±10,26%	33,57±9,00%	34,88±11,86%	32,84±12,56%	33,08±15,50%	33,52±11,79%
Ne: i_T, e.10^{-10}:	8,9218±9,61%	4,7586±5,51%	3,5572±6,24%	0,52498±3,99%	0,76470±7,59%	0,96238±9,14%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e:	27,57±12,18%	27,52±7,94%	28,09±9,16%	29,92±7,20%	27,67±13,14%	25,85±15,51%
A: i_T, e.10^{-10}:	8,7634±3,55%	4,7024±2,30%	3,5552±3,74%	0,58191±4,64%	0,82193±4,39%	0,96292±5,38%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e:	28,07±6,12%	27,85±4,73%	28,10±6,66%	27,00±8,50%	25,74±6,74%	25,84±7,99%
Kr: i_T, e.10^{-10}:	11,446±5,96%	5,9829±5,05%	4,5309±7,71%	0,71159±6,08%	0,9237±7,86%	1,0740±7,28%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e:	21,49±8,53%	21,89±7,48%	22,05±10,63%	22,08±11,38%	22,91±13,68%	23,16±11,79%
Xe: i_T, e.10^{-10}:	13,840±2,67%	7,3107±3,89%	5,8950±3,28%	—	1,1249±4,64%	1,3449±5,16%
$\varepsilon = I_0/i_T$, eV/e:	17,77±5,24%	17,91±6,32%	16,95±6,20%	—	18,81±7,24%	18,50±7,55%

à-dire la marge dans laquelle sont compris 50 o/o des mesures, d'après la formule bien connue :

$$r = 0{,}675\sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n}}. \qquad (39)$$

D) *Erreurs dans les mesures calorimétriques.* — La précision de ces mesures est déterminée par la limite de lisibilité des élongations de la colonne de brome. Le cathétomètre utilisé permet de lire aisément 1/20 de millimètre ce qui, d'après les valeurs mentionnées plus haut (25), correspond à une énergie de 13 100 ergs.

Avec les rayonnements utilisés, à la distance de 16 cm., avec un diaphragme de 1,5 cm. de diamètre, le rendement horaire varie entre 100 000 et 500 000 ergs ; la pente peut être appréciée avec une approximation inférieure à 1 o/o, car le palier est atteint au bout d'un temps d'autant plus long qué la pente est plus faible ; c'est également une marge d'erreur de 1 o/o qu'admet Rump [12] pour ses mesures calorimétriques.

Les écarts dus aux fluctuations produites par les variations de débit de générateur, n'ont pas ici la même importance que pour les mesures d'ionisation de courte durée. Les mesures calorimétriques,

prenant une grande partie de la journée, aboutissent à une intégration de ces écarts. On a donc pris, comme écart de ces mesures, celui qui existe entre les pentes maximum et minimum entre lesquelles s'inscrit la partie ascendante de la courbe calorimétrique, et ses petits accidents (fig. 7).

Pour les valeurs de I_0 qui n'ont pas fait l'objet de mesures calorimétriques, mais que l'on a calculées d'après les mesures d'ionisation, on a adopté, pour chaque gaz et pour chaque tension, les écarts de ces dernières qui, dans ce cas, sont comptés deux fois.

Toutes les erreurs sont exprimées en valeurs relatives, c'est-à-dire en o/o des mesures.

5. **Résultats expérimentaux.** — Les mesures calorimétriques n'ont pu être effectuées que pour les rayonnements ayant une intensité suffisante. Pour les autres, nous avons calculé I_0 d'après la formule (6), en utilisant les valeurs de ε déduites des mesures calorimétriques et d'ionisation.

Pour procéder ainsi, nous devons admettre que ε, énergie de formation d'une paire d'ions, ne varie pas dans la bande de longueurs d'onde utilisées (La variation admise pour l'air est très faible dans cette région, inférieure en tout cas à la marge d'erreur des mesures). On obtient ainsi, pour chaque longueur d'onde, des valeurs de I_0 qui varient peu d'un gaz à l'autre. Nous avons déterminé la moyenne pour tous les gaz, et c'est cette moyenne que nous avons utilisée, à la place des valeurs calorimétriques.

Les tableaux V et VI représentent les moyennes des mesures calorimétriques de I_0 exprimées en eV par mA par centimètre carré et par seconde, à 25 cm. de distance, et des mesures d'ionisation en charges électroniques e, dans les mêmes conditions, $i_T = i/F(\lambda)$ est déduite des valeurs mesurées, i_m, au moyen de la formule (37).

En partant de ces valeurs, nous avons déterminé l'énergie ε de formation d'une paire d'ions, pour chaque longueur d'onde et pour chaque gaz. Les valeurs de ε, calculées pour chaque longueur d'onde, sont représentées dans les mêmes tableaux V et VI ; le tableau VII

TABLE 7. VALEURS EXPERIMENTALES DE ε.

GAZ →	Air	Ne	A	Kr	Xe
Série I	32,76 ± 2,79	27,38 ± 3,15	26,69 ± 1,75	25,17 ± 3,17	19,32 ± 1,55
Série II	33,69 ± 3,98	27,77 ± 3,01	27,10 ± 1,84	22,26 ± 2,36	17,99 ± 1,17
Valeurs les plus probables	33,00 ± 3,00	27,36 ± 2,50	26,13 ± 2,50	23,35 ± 2,50	20,58 ± 2,50

contient la moyenne de ces valeurs comparée aux valeurs les plus probables, déduites des déterminations d'autres auteurs.

Nous avons cherché également à déterminer d'autres constantes atomiques, qui figurent dans l'expression de $F(\lambda)$. Ces constantes sont le rendement en fluorescence u_S du niveau K, et pour le krypton et le xénon, du niveau L, et l'amplitude δ des discontinuités d'absorptions K et pour les mêmes gaz, L. Nous avons enfin déduit la constante de α (formule 12). Pour déduire ces constantes, nous utilisons la formule (13), en éliminant les corrections α'' et $\delta\sigma_S$, qui sont négligeables pour les gaz utilisés. Dans cette formule, nous connaissons i, I_0, qui ont été déterminés expérimentalement : τ, σ_E et γ sont des coefficients d'absorption bien connus ; M_K, M_L sont les quotients des λ utilisées par les $\lambda_{K,L}$ caractéristiques des discontinuités, également bien connues (voir II, 1). Enfin, C est calculé sur la valeur la plus probable de ε, d'après les mesures de plusieurs auteurs. Il n'y entre donc que des valeurs mesurées ou connues.

Les inconnues sont les produits $Q_K u_{SK}$ ou $P_K Q_L u_{SL}$. La méthode des moindres carrés donne des résultats très incertains, car le terme L étant beaucoup plus petit que le terme K, on aboutit à de très petites différences entre de très gros chiffres ; le moindre écart produit une variation considérable. Nous avons donc utilisé une simplification de cette méthode. Soit $N = 1 - \alpha$, $B = M_K$, $C = M_L$ (13). Nous calculons le terme K par la règle des moindres carrés :

$$Q_K u_{SK} = \frac{\sum BN . \sum C^2 - \sum CN . \sum BC}{\sum B^2 . \sum C^2 - \sum BC . \sum C^2} . \qquad (40)$$

Le terme L est déduit par simple élimination :

$$P_K Q_L u_{SL} = \frac{\sum N - Q_K u_{SK} \sum B}{\sum C} . \qquad (41)$$

Les termes des sommations correspondent à chacune des mesures individuelles ; avec les moyennes de chaque longueur d'onde les écarts sont plus grands.

Il faut encore séparer les facteurs de ces produits, $Q_K u_{SK}$, ou son homologue L. Nous admettons que dans ces produits les facteurs conservent le même rapport que les valeurs théoriques. Nous faisons donc :

$$R = \frac{\text{valeur calculée de } Q . u_S}{\text{valeur théorique de } Q . u_S} \qquad (42)$$

d'où l'on déduit :

$$Q_K = \sqrt{R} . Q_K \,(\text{théorique}) ; \qquad u_{SK} = \sqrt{R} . u_{SK} \,(\text{théorique}). \qquad (43)$$

Pour $P_K Q_L u_{sL}$, on prend $P_K = 1 - Q_K$, et on déduit Q_L, u_{sL} comme ci-dessus.

Le tableau X représente les valeurs ainsi obtenues et celles qui en découlent, comparées avec les valeurs théoriques, ces dernières étant calculées d'après nos formules d'interpolation [6].

Les déterminations sont assez précises pour le niveau K de Kr et Xe ; elles le sont moins pour K du A, et pour L de Kr et Xe, dont le rendement en fluorescence est très faible. Pour ces niveaux, l'expression $CI_0\tau\gamma$ est très proche de i, et le résidu a une valeur très faible : de petites fluctuations modifient sensiblement le résultat. Pour des raisons du même ordre, le calcul ne peut se faire sur les moyennes : il faut utiliser les mesures individuelles.

IV. — DISCUSSION

1. Sur le rapport de l'ionisation à l'énergie, F(λ). — La fonction qui établit le rapport entre l'énergie incidente et l'ionisation avait été correctement définie, pour les gaz et pour l'action photographique (qui est une autre forme d'ionisation), par Glocker [15] sans expliciter, toutefois, le facteur α.

Pour les gaz, Compton [16] a calculé un rapport analogue, au moyen d'une série de corrections, qui ne constituent pas une fonction systématisée. D'après Compton, dont la formule a été utilisée récemment par Walbridge [17], la fraction R de l'énergie absorbée qui s'échappe sans produire ionisation, exprimée par les mêmes symboles de nos formules (1, 11), est :

$$R = 1 - \frac{\tau}{\mu}(u_{sK} Q_K M_K) e^{-\mu_K X} - \frac{\sigma}{\mu} e^{-\mu X}. \qquad (44)$$

Le terme 1 est une approximation ; il devrait être $\frac{\tau}{\mu}$, qui devient très inférieur à l'unité pour les gaz légers et les λ courtes ; l'expression entre parenthèses correspond à notre facteur $1 - \alpha$ (14), mais limité au niveau K, ce qui n'est pas admissible pour les gaz lourds ; le terme en σ implique que le rayonnement diffusé ne produit aucune ionisation, tandis qu'en réalité le coefficient σ_E de formation d'électrons de recul (1) est comparable à τ pour les λ courtes et les gaz légers ; les exponentielles correspondent à nos corrections de réabsorption α' et δ (13), mais sont trop approximatives pour un grand volume de gaz. Enfin, le facteur γ est introduit par Compton sous la forme de notre formule (17).

La F(λ), telle que nous l'employons, a été utilisée, entre autres, par Hase [18], Arends [19] et Kustner et Trubenstein [20] ; mais le

facteur α n'est pas défini, et les corrections de réabsorption sont également rudimentaires.

C'est Stockmeyer [21] qui, le premier, a analysé en détail la fonction α pour les gaz lourds, pour parvenir à une expression analogue à notre formule (11) mais toujours limitée au terme K. Il a également calculé la correction de réabsorption du rayonnement de fluorescence ; l'intégration de volume est obtenue sur la base de quelques approximations, par un procédé graphique.

Enfin, Nicodemus [22] a étudié les corrections de réabsorption des rayonnements diffusé et de fluorescence. L'intégration, sans aucune approximation, se fait séparément pour les différents secteurs de la chambre d'ionisation.

2. Sur l'énergie de formation d'une paire d'ions, ε. — Cette grandeur a fait l'objet de nombreuses déterminations pour l'air et pour les gaz servant habituellement aux mesures d'ionisation : argon et bromures de méthyle et d'éthyle. Elles ont été moins abondantes pour les autres gaz rares et peu d'auteurs ont étudié systématiquement la série de ceux-ci.

Nous avons réuni dans les tableaux VIII et IX et dans la fig. 10 quelques-unes des valeurs de ε ; on peut constater que, surtout pour l'air, les écarts sont relativement élevés. Cependant, si on élimine certaines déterminations discordantes, la plupart des résultats sont assez cohérents.

TABLE 8 - VALEURS SELECTIONNEES DE ε POUR L'AIR.

Auteur	Réfer.	Agent ionisant	Energie	ε (Air)
Kuhlenkampf (1926)	[23]	Rayons X	0,56-2,0 Å	35±5 V
Rump (1927-28)	[12,24]	"	0,115-0,7 Å	33±5 V
Gaertner (1929)	[25]	"	0,71-1,48 Å	36,4±3 V
Gaertner (1935)	[25]	"	1,54 Å	35,15 V
Rump (1940)	[26]	"	0,025 Å	32,5±0,7 V
Nicodemus (1945)	[22]	"	0,7106-1,5416 Å	33,2±0,4 V
Eisl (1929)	[27]	Electrons	9,4-59 KV	32,2±0,5 V
Gerbes (1935)	[28]	"	—	$31{,}62 \frac{5{,}27}{(V-V_0)^{1/2}}$
Breunig (1936)	[29]	"	70-160 V	~34 V
Jentschke (1940)	[30]	Protons	2,45-7,56 MeV	36,5-35,9 V
Schmieder (1939)	[31]	α Po	—	34,8 V
Stetter (1943)	[32]	α Po	—	35,6 V

TABLE 9.-VALEURS DE ε POUR LES GAZ RARES.

Auteur	Réfer.	Agent ionisant	Energie	ε (Ne)	ε (A)	ε (Kr)	ε (Xe)
Gaertner (1929)	[25]	Rayons X	1,48 Å	–	29,6 V	–	–
" "	"	"	0,71 Å	–	29,3 V	–	–
" (1931)	"	"	1,27 Å	43,2±3 V	28,8±1 V	32,4±3 V	47,5 V
" "	"	"	0,688 Å	–	28,6 V	–	–
" "	"	"	0,468 Å	–	28,0 V	–	–
" "	"	"	0,345 Å	–	29,3 V	–	–
" (1935)	"	"	1,54 Å	27,0±0,5 V	28,4±0,5 V	20,1±0,5 V	22,1±0,5 V
Wilhelmy (1933)	[33]	"	3,09-8,23 Å	27,0±0,6 V	24,6±0,7 V	–	–
Walbridge (1941)	[17]	"	~0,16 Å	–	–	–	21,3±0,8 V
Nicodemus (1945)	[22]	"	0,7106 Å	–	27,3±1,3 V	–	–
" "	"	"	1,5416 Å	–	26,1±2,6 V	–	–
Gurney (1925)	[34]	α Po	–	25,8 V	24,0 V	21,5 V	19,6 V
Schmieder (1939)	[31]	"	–	27,20 V	24,37 V	22,43 V	–
Stetter (1943)	[32]	"	–	29,7 V	28,3 V	26,2 V	23,6 V

Par exemple, les déterminations de Gaertner [25] (1929, 1931) pour tous les gaz rares, sauf l'argon, sont nettement trop élevées et s'écartent de la moyenne des autres auteurs. Cet auteur a travaillé avec des gaz sous une forte pression exigeant des tensions très fortes pour

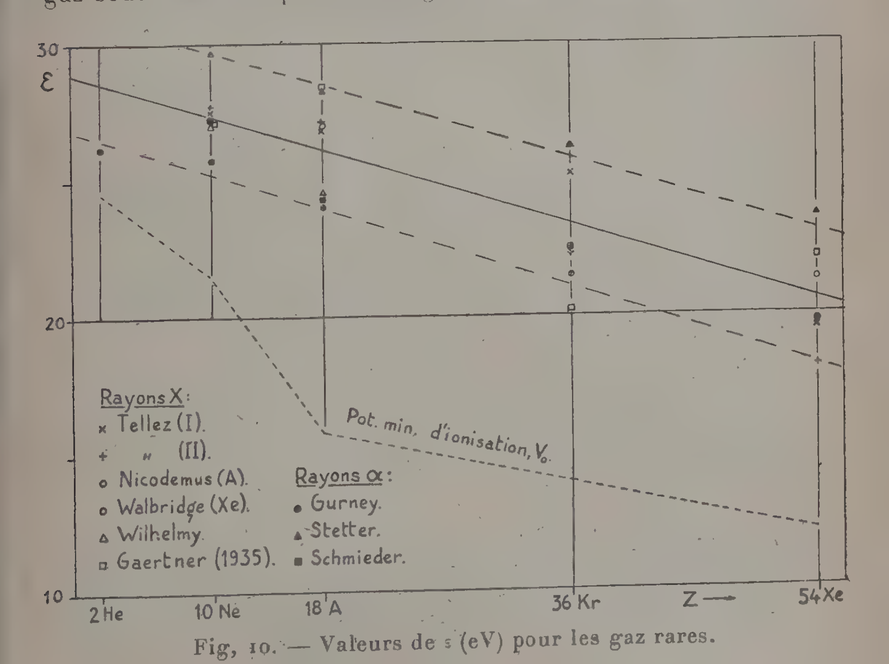


Fig. 10. — Valeurs de ε (eV) pour les gaz rares.

obtenir le courant de saturation, qui n'a pu être atteint pour le Xe. La marge entre le palier de saturation et l'ionisation par choc est relativement restreinte. Enfin, les corrections pour le rayonnement non utilisé se basent sur un calcul assez élémentaire de ces pertes (1). D'ailleurs Gaertner (1935) a obtenu plus tard pour les gaz rares des valeurs qui s'alignent bien avec celles des autres auteurs.

Pour l'air, nous considérons comme peu probables les valeurs de ε supérieures à 38 eV ou inférieures à 28, c'est-à-dire non comprises dans la marge 33 ± 5 eV. La valeur de 33 eV semble la plus probable. La marge de variation donne peu de valeur aux décimales.

Pour les autres gaz, la plupart des valeurs que nous citons sont très cohérentes, sauf les premières de Gaertner. Les nôtres se situent assez bien au milieu de celles d'autres auteurs.

Le fait d'avoir utilisé un rayonnement composite n'est pas un obstacle majeur à la précision des résultats, car ε ne varie pratiquement pas en fonction de λ; ce qui importe est de déterminer ε d'après le rapport entre l'ionisation totale et l'énergie totale; si l'absorption est totale, comme c'est pratiquement le cas pour nos déterminations de ε avec le xénon au delà de la discontinuité K, la longueur d'onde ne joue aucun rôle ($i = CI_0$; C, voir formules (6) (8) et (10)). Si l'ionisation n'est pas totale, on utilise la formule (2) et, alors, le calcul sera correct pour un rayonnement complexe, si la valeur moyenne de $F(\lambda)$ a été calculée en fonction de la distribution spectrale du pouvoir ionisant (formules (18) A, B). En tout cas, le rapport des ionisations totales, mesurées et calculées, pour deux gaz différents, est égal au rapport des constantes C respectives et au rapport inverse des valeurs de ε.

Ni l'étendue ni la précision de nos mesures ne nous permettent de déceler une variation de ε avec l'énergie de la particule ionisante, telle qu'elle a été définie par Gerbes [28] d'après des données propres et de Eisl [27] et confirmée par Breunig [29] pour des électrons très lents. Kircher et Schmitz [35] avaient trouvé une augmentation de ε pour les grandes énergies, au contraire des auteurs précédents ; mais leurs données, corrigées par Glocker [36] aboutissent en fait à une non-variation.

Williams [37] a discuté la question du point de vue théorique ; il conclut que l'ionisation totale — donc la valeur de ε — doit être largement indépendante de la nature et de la vitesse de la particule primaire, et des processus de dégradation. Cependant, une théorie

(1) Nos premières mesures, au début de la mise au point de notre technique, nous donnaient des valeurs de ε croissant, comme celles de Gaertner, avec le nombre atomique. Nous avons atteint les valeurs publiées ici en changeant la résistance de mesure, en opérant dans la zone où elle est linéaire et en augmentant la tension de saturation.

de ε et de sa variation possible pour les différents gaz, atomiques ou moléculaires, est encore à faire. Des nouvelles mesures, au moyen d'électrons de vitesse connue, sont nécessaires.

Nous avons réuni dans les tableaux VIII et IX des valeurs de ε obtenues au moyen d'électrons et de particules nucléaires : protons, neutrons ou hélions. Pour Gray [38] le rapport entre les valeurs de ε mesurées au moyen d'électrons et de particules lourdes serait, respectivement, de 1 à 1,11, pour l'air. Là encore, il faudrait de nouvelles mesures pour les gaz rares. Nos résultats, comparés à ceux de Gurney [34], Stetter [32] et Schmieder [31], qui tous ont utilisé des particules α, ne montrent pas de discordances plus grandes que celles de ces auteurs entre eux ou avec les autres qui ont utilisé des électrons.

Schmieder a déduit que ε varie comme le potentiel minimum d'excitation V_0, pour les gaz rares. Cette variation n'est pas confirmée par nos mesures, ni par celles d'autres auteurs, car ε est presque identique pour Ne et A, tandis que V_0 varie beaucoup. Par contre, nous trouvons, avec Gurney, que les valeurs de ε s'alignent bien en fonction du nombre atomique, dans la marge de l'erreur expérimentale. La figure 10 représente nos résultats, à côté de ceux d'autres auteurs : on voit bien que, pour les gaz rares, on peut représenter ε par une droite de la forme :

$$\varepsilon = 28,9 - 0,154 . Z \pm 2,5 \text{ V} \qquad (45)$$

(C'est d'après cette formule que nous avons calculé les valeurs les plus probables du tableau VII, pour les gaz rares).

La même figure représente les potentiels minima d'ionisation V_0 ; on voit que c'est l'écart de He et Ne qui empêche d'établir un rapport linéaire entre ε et V_0. Enfin, cette figure montre qu'il n'y a pas un écart systématique entre les valeurs obtenues avec les rayons X ou avec les particules α.

En ce qui concerne nos propres mesures, nos valeurs de ε pour les deux séries de rayonnements sont comparables pour les gaz légers, air, Ne, A ; les écarts sont plus sensibles pour Kr et Xe, surtout pour le premier ; précisément le gaz où $F(\lambda)$ varie le moins avec λ. Ce sont les valeurs de la série II qui sont les plus probables. Nous constatons également une légère variation de ε avec λ, qui ne dépasse pas la marge d'erreur ; elle se fait dans des sens contraires pour les gaz légers et pour les gaz lourds. Nous ne croyons pas pouvoir lui attribuer une signification physique.

3. Sur le rendement en fluorescence u_{SK}, u_{SL}. — Il existe dans la bibliographie peu de déterminations directes de ces facteurs pour les gaz rares : à notre connaissance, seuls Auger [39] et Locher [40] en ont fait des mesures, en utilisant, tous les deux, la chambre de

TABLE 10. VALEURS EXPERIMENTALES DE $\delta, u_s, K(\alpha)$.

Grandeur	A		Kr		Xe	
	Série I	Série II	Série I	Série II	Série I	Série II
$Q_K u_{SK}$	0,0735	0,0695	0,5046	0,5351	0,7219	0,7303
R	0,8813	0,8333	0,9734	1,0316	1,0341	1,0464
$R^{\frac{1}{2}}$	0 9388	0,9129	0,9866	1,0157	1,0169	1,0230
Q_K	0,8488	0,8254	0,8480	0,8730	0,8280	0,8328
δ_K	6,61	5,73	6,58	7,87	5,81	5,98
u_{SK}	0,0866	0,0842	0,595	0,613	0,872	0,877
$P_K Q_L u_{SL}$	–	–	–	0,000405	–	0,02025
R	–	–	–	1,1029	–	1,0962
$R^{\frac{1}{2}}$	–	–	–	1,0502	–	1,0470
Q_L	–	–	–	0,8850	–	0,8350
δ_L	–	–	–	8,69	–	6,06
u_{SL}	–	–	–	0,00360	–	0,141
$k(\alpha), \lambda<\lambda_K$	0,01903	0,01799	0,5843	0,6195	2,0266	2,0482
$k(\alpha), \lambda>\lambda_K$	–	–	–	–	–	0,0102

Wilson. La méthode d'émission, employée par Balderston [41] et par d'autres (voir bibliographie dans notre article [6]) et celle d'absorption, par Stockmeyer [21], n'ont pas été utilisées jusqu'ici.

Les résultats des deux auteurs cités sont les suivants :

TABLE XI

Gaz		Ne	A	Kr	Xe
Locher, u_{SK}		0,083	0,149	(0,582)	(0,753)
Auger	u_{SK}	—	0,07	0,51	0,71
	u_{SL}	—	—	0,13	0,25

Les valeurs entre parenthèses ont été extrapolées par Locher.

Les données d'Auger sont un peu trop faibles pour le niveau K et trop élevées pour le niveau L ; celles de Locher, un peu trop fortes : elles s'alignent mal avec celles des corps voisins (voir [6], fig. 3, 4). Les valeurs obtenues par nous (tableau X) coïncident bien avec les

données des formules d'interpolation ([6], formules (9) (10) (tableau I)); qui représentent des moyennes acceptables de l'ensemble des mesures faites avec un grand nombre de corps. Nous avons déjà souligné les raisons de l'imprécision de u_{SK} pour l'argon et de u_{SL} ; les résultats montrent, en effet, une certaine fluctuation. Mais nos valeurs de u_{SK} pour 36 Kr s'alignent bien avec la valeur 0,56 pour 35 Br, trouvée par Stockmeyer [21] et par Compton [16], il en est de même pour notre valeur de u_{SK} pour 54 Xe, comparée à celle, 0,825, d'Arends [19] pour 50 Sn ; dans cette région, la variation de u_{SK} avec Z est faible.

Notre valeur (0,137) de u_{SL} pour 54 Xe (1re série) se rapproche de celle trouvée par Lay [42] pour 56 Ba, qui coïncide avec la théorie. Pour 36 Kr, la valeur expérimentale 0,0036 (2e série) se rapproche assez de la valeur théorique ; celle-ci est un peu faible, comparée à celle, 0,057 de Lay pour 40 Zr, qui donnerait à peu près la moitié pour 36 Kr.

4. Sur l'amplitude des discontinuités d'absorption δ_K, δ_L. — Là encore, il y a très peu de déterminations directes, non seulement des discontinuités, mais des coefficients d'absorption dans les deux régions K et L, d'où on pourrait les déduire. Woernle [43] trouve pour l'argon la valeur $\delta_K = 10$. Heureusement, les mesures sont nombreuses pour des corps de nombre atomique voisin et l'interpolation est aisée. Pour le saut K, Rindfleisch [44] et Laubert [45] ont fait de nombreuses mesures cohérentes et systématiques ; c'est sur les données de ces auteurs que nous avons pris nos valeurs de référence.

Nos résultats pour δ_K, A, sont trop faibles, pour les raisons déjà soulignées pour u_{SK}. Par contre, nos valeurs pour δ_K, Kr, encadrent celle, 7,27, trouvée par Stockmeyer [21], celle de la série I s'aligne avec celle, 6,622, de Hansen [47], toutes les deux pour 35 Br ; pour le Xe, nos déterminations sont un peu plus élevées que celles données par la théorie ([6], formules (5) (6)) et que les résultats de Muller [46] : 5,62 pour 53 I et de Hansen [47] : 5,562 pour le même élément.

Dans le domaine L, notre mesure pour Kr est nettement supérieure à celle de Bierman [48] : 6,737 pour 34 Se. La valeur obtenue pour Xe est aussi un peu élevée, comparée à celles de Bierman : 4,889 pour 52 Te et de Kustner [49] : 4,6 pour 56 Ba.

Notons que la forme de la fonction Q fait que de petites variations de Q produisent des variations considérables de δ.

CONCLUSION

Nous avons obtenu des résultats, assez cohérents, malgré les déficiences de notre matériel (impossibilité de mesurer et de régler convenablement la tension de notre générateur de rayons X). La théorie se trouve confirmée pour des gaz dont les nombres atomiques vont de 10 à 54, pour des tensions variant entre 20 et 90 kV, pour des intensités variant de 1 à 20, en valeurs relatives.

Notre revue bibliographique montre combien sont encore insuffisantes, et relativement peu cohérentes, les mesures des constantes atomiques ε, u_s, δ, dont on fait pourtant un emploi constant. Il convient d'y ajouter celles des coefficients d'absorption, qui ont fait l'objet de nombreuses mesures pour un grand nombre de corps — spécialement de la part de Küstner et de ses collaborateurs — mais encore insuffisantes pour l'air et les gaz rares.

Nous remercions le Laboratoire central des Services chimiques de l'Etat, et ses directeurs successifs, M. l'Inspecteur Général Desmaroux et M. l'Ingénieur en Chef Chedin qui nous ont permis d'y réaliser ce travail et nous ont soutenu et encouragé pendant sa réalisation.

Note ajoutée à la correction des épreuves.

Dans un travail postérieur à la rédaction de celui-ci, G. Bartolini, M. Bettoni, A. Bisi *(Il Nuovo Cimento)*, 1952, 9, 1004) ont trouvé pour l'argon $\varepsilon = 28{,}9 \pm 0{,}6$ cV, au moyen des particules α du Po.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Tellez-Plasencia. — *J. Phys. Radium*, 1948, **9**, 230.
[2] H. Tellez-Plasencia, P. Theron. — *J. Phys. Radium*, 1950, **11**, 93.
[3] H. Tellez-Plasencia, P. Theron. — *Sc. Ind. Phot.*, 1950, **21**, 361.
[4] H. Tellez Plasencia, P. Theron. — *J. Phys. Radium*, 1952, **13**, 297.
[5] H. Tellez-Plasencia. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 89.
[6] H. Tellez Plasencia. — *J. Phys. Radium*, 1949, **10**, 14.
[7] Y. Cauchois, H. Hulubei. — *Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption*. Paris, 1947.
[8] J. A. Victoreen. — *J. of Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1141.
[9] L. Parratt. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 99.
[10] M. Siegbahn. — *Spektroscopie der Rœntgenstrahlen*. Berlin, 1931.
[11] N. L. Walbridge. — *Rev. Scient. Instr.*, 1941, **12**, 546.
[12] W. Rump. — *Zt. für Phys.*, 1927, **43**, 254.

[13] R. Glocker. — *Zt. für Naturforsch.*, 1948, **3a**, 147.
[14] H. Tellez-Plasencia. — *Rev. Gle Electr.*, 1951, **60**, 209.
[15] R. Glocker. — *Zt. für Phys.*, 1927, **43**, 827 ; 1928, **46**, 764.
[16] A. H. Compton. — *Phil. Mag.*, 1929, **8**, 961.
[17] N. L. Walbridge. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 852.
[18] H. Hase. — *Zt. für Phys.*, 1933, **80**, 670.
[19] E. Arends. — *Ann. der Phys.*, 1935, **22**, 281.
[20] H. Kustner, H. Trubenstein. — *Ann. der Phys.*, 1937, **28**, 385.
[21] W. Stockmeyer. — *Ann. der Phys.*, 1932, **12**, 71.
[22] D. W. Nicodemus. — *Thèse Stanford*, 1945.
[23] H. Kuhlenkampf. — *Ann. der Phys* , 1926, **79**, 97.
[24] W. Rump. — *Zt. für Phys.*, 1928, **44**, 396.
[25] O. Gaertner. — *Ann. der Phys.*, 1929, **2**, 94 ; 1931, **10**, 825 ; 1931, **11**, 648 ; 1935, **23**, 255.
[26] W. Rump. — *Strahlentherapie*, 1940, **68**, 383.
[27] A. Eisl. — *Ann. der Phys.*, 1929, **3**, 277.
[28] W. Gerbes. — *Ann. der Phys.*, 1935, **23**, 648.
[29] D. Breunig. — *Ann. der Phys.*, 1936, **25**, 467.
[30] W. Jentschke. — *Phys. Zt.*, 1940, **41**, 524.
[31] K. Schmieder. — *Ann. der Phys.*, 1939, **35**, 445.
[32] G. Stetter. — *Zt. für Phys.*, 1943, **120**, 639.
[33] E. Wilhelmy. — *Zt. für Phys.*, 1933, **83**, 341.
[34] R. W. Gurney. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1925, A **107**, 332.
[35] H. Kircher, W. Schmitz. — *Zt. für Phys.*, 1926, **36**, 484.
[36] R. Glocker. — *Zt. Techn. Phys.*, 1926, **7**, 571.
[37] E. J. Williams. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1932, A **135**, 108.
[38] L. H. Gray. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1944, **40**, 72.
[39] P. Auger. — *Ann. de Phys.*, 1926, **6**, 183.
[40] G. L. Locher. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 484.
[41] M. Balderston. — *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 696.
[42] H. Lay. — *Zt. für Phys.*, 1934, **91**, 533.
[43] B. Woernle. — *Ann. der Phys.*, 1930, **5**, 475.
[44] H. Rindfleisch. — *Ann. der Phys.*, 1937, **28**, 409.
[45] S. Laubert. — *Ann. der Phys.*, 1938, **32**, 625.
[46] I. Muller. — *Ann. der Phys.*, 1938, **32**, 625.
[47] H. Hansen. — *Ann. der Phys.*, 1939, **35**, 524.
[48] H. H. Biermann. — *Ann. der Phys.*, 1936, **26**, 740.
[49] H. Kustner. — *Phys. Zt.*, 1932, **33**, 46.

DIFFUSION ET ABSORPTION DES RAYONS GAMMA [1]

Par M. Paul MAIGNAN

INTRODUCTION

SOMMAIRE. — Le problème de l'absorption et de la diffusion des rayons γ sous sa forme la plus générale se présente ainsi : étant donnée une source de forme arbitraire, placée en un milieu indéfini quelconque, trouver en un point donné de ce milieu l'intensite et le spectre du rayonnement dans une direction donnée en fonction du spectre et de l'intensité de la source.

Nous nous proposons ici d'aborder le cas d'une source monochromatique ponctuelle dans un milieu indéfini homogène ou présentant la symétrie sphérique. Nous chercherons à évaluer le spectre et le flux d'énergie globale à travers une surface sphérique de rayon quelconque r centrée sur la source, ainsi que le spectre et le flux d'énergie diffusés vers l'arrière, c'est-à-dire des régions extérieures à la sphère vers l'intérieur ; il suffira de diviser par $4\pi r^2$ pour avoir les flux d'énergie par centimètre carré. Nous nous bornerons, au cas des rayons γ, d'énergie moyenne, c'est-à-dire comprise entre 1 et 5 Mev.

Même ainsi simplifié, le problème demeure très difficile. Il est nécessaire de faire des hypothèses simplificatrices pour pouvoir mener les calculs jusqu'au bout. Mais l'adoption de telles hypothèses risque de conduire à des erreurs dont il est impossible d'évaluer *a priori* la grandeur. Il est donc nécessaire de contrôler les calculs par des expériences.

Réciproquement, il est impossible de se borner à une étude expérimentale, car les résultats bruts obtenus à partir de détecteurs tels que les compteurs Geiger-Müller sont très difficiles à interpréter. L'emploi de compteurs à parois de cuivre épaisses permet, il est vrai, une évaluation approchée à 10 o/o près de l'intensité du rayonnement, en raison de la linéarité approximative de la courbe d'efficacité, mais ne donne aucun renseignement sur le spectre complexe de diffusion.

Par contre, à partir d'un spectre calculé, on peut, par l'emploi d'écrans de plomb d'épaisseur variable, contrôler dans une certaine mesure la valeur des calculs et dans quels sens ils doivent être corrigés.

Des calculs théoriques ont déjà été publiés par MM. Magee, Hirschfelden

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Paris le 21 décembre 1951.

et Hull, concernant le cas de la géométrie plane (1). D'autre part, M. Faust a, lui aussi, établi un calcul simplifié et procédé à une étude expérimentale de la propagation des rayons γ dans l'eau (2) ; mais ce calcul présente certaines imperfections soulignées par l'auteur lui-même et conduit à un spectre trop mou. Nous y reviendrons au cours de cette étude.

Nous avons, quant à nous, utilisé un mode de calcul assez voisin de celui de MM. Magee, Hirschfelden et Hull, et nous avons procédé à une étude expérimentale en utilisant l'eau comme milieu absorbant (3). Les résultats obtenus dans ce milieu : fraction de rayonnement absorbé, spectre de diffusion, peuvent être transposés dans l'air, ou dans tout milieu formé d'éléments légers. Il suffit de multiplier la distance correspondant à un résultat donné par le rapport de densité des électrons, ceci étant valable dans la mesure où l'on peut négliger l'effet photoélectrique devant l'effet Compton et devant la formation de paires.

PREMIÈRE PARTIE

BASES THÉORIQUES

1. Rappel des principaux modes d'interaction des rayons γ avec la matière. — L'énergie des photons γ se dissipe dans la matière suivant trois processus principaux :

1° Effet photoélectrique. — Le photon cède toute son énergie à un électron lié et s'évanouit. On peut définir un coefficient d'absorption linéaire τ égal à la probabilité pour qu'un photon disparaisse sur un parcours de 1 cm.

τ croît rapidement en raison inverse de l'énergie E du photon et est approximativement proportionnel à Z^5, Z désignant le numéro atomique de l'élément absorbant. Dans le cas du plomb, τ devient appréciable pour $E < 1$ Mev, et croît extrêmement vite pour $E < 0{,}35$ Mev. Même sous quelques millimètres d'épaisseur seulement, le plomb est presque complètement opaque pour de tels photons, propriété utilisable pour une spectrographie sommaire. Par contre, dans le cas de l'air et de l'eau, τ ne devient important que pour $E < 0{,}05$ Mev.

2° Formation de paires. — Elle consiste en la matérialisation d'un positon et d'un négaton dans le champ d'un électron ou d'un noyau.

(1) *Physical Review*, 15 avril 1948, **73**, no 8, 852.
(2) *Physical Review*, 15 janvier 1950, **77**, no 2, 227.
(3) Maignan. *C. R. de l'Académie des Sciences*, 12 juin 1950, **230**, 2088-2090.

Il faut naturellement que E > 1 Mev. Comme précédemment, on définit un coefficient d'absorption linéaire p. p croît assez lentement avec E et est proportionnel à Z^2. Dans le cas du plomb, p a une valeur appréciable pour E > 2 Mev. Mais dans le cas de l'air ou de l'eau, p a une valeur tout à fait négligeable pour E < 10 Mev.

3° Diffusion Compton. — Elle résulte de l'interaction d'un électron et d'un photon. Le photon perd une partie de son énergie, cédée à l'électron, et est diffusé dans une direction faisant un angle θ avec la direction originelle. On peut étudier ce phénomène par la mécanique classique, en le traitant comme un choc. On écrit sous forme relativiste les équations exprimant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. On obtient ainsi la relation entre l'énergie initiale E et l'énergie finale E_θ des photons :

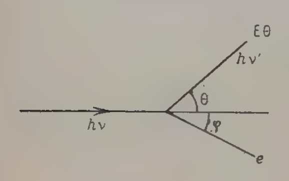


Fig. 1.

$$\frac{E_\theta}{E} = \frac{1}{1 + Y(1 - \cos\theta)} \text{ avec } Y = \frac{h\nu}{mc^2}$$

$h\nu$ représente le quantum initial, m la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière. Pratiquement, Y = 2E, E étant exprimé en Mev. Il est donc commode d'exprimer l'énergie par Y/2 ; on aura ainsi un chiffre exprimant l'énergie en Mev à 2 o/o près, car à Y/2 = 1, correspond E = 1,02 Mev.

Mais ce calcul ne donne aucune indication sur la probabilité pour le photon d'être diffusé sous l'angle θ. Il faut, pour obtenir cette probabilité, traiter le problème par la théorie quantique. On trouve alors, pour expression de la section différentielle efficace :

$$d\Phi = r_0^2 d\Omega \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \frac{1}{1 + Y(1 - \cos\theta)^2}\left[1 + \frac{Y^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + Y(1 - \cos\theta)]}\right]$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ désigne le rayon classique de l'électron, $d\Omega$ l'élément d'angle solide, $d\Phi$ représente la probabilité pour qu'un photon traversant sur une longueur de 1 cm. un milieu contenant 1 électron par centimètre cube soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ et sous un angle θ.

Pour établir la probabilité relative à l'intervalle θ, θ + $d\theta$, on remarquera que : $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$; d'où :

$$d\Phi = f(\theta)d\theta$$

avec :

$$f(\theta) = \frac{\pi r_0^2(1 + \cos^2\theta)\sin\theta}{[1 + Y(1 - \cos\theta)]^2}\left[1 + \frac{Y^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + Y(1 - \cos\theta)]}\right].$$

On obtient la section efficace totale Σ ou coefficient de Klein-Nihisna en intégrant cette expression de 0 à π.

$\Sigma = \int_0^\pi f(\theta)d\theta$, et le coefficient linéaire est $\sigma = n\Sigma$ (produit de Σ par la densité n des électrons). Soit encore $\sigma = \frac{NZ\rho}{A}\Sigma$. N étant le nombre d'Avogadro, Z le numéro atomique, A le poids atomique, ρ la densité. ρ étant très grossièrement proportionnel à A, σ est donc approximativement proportionnel à Z pour les éléments solides ou liquides.

On scinde habituellement Σ en deux fractions Σ_a et Σ_d telles que $\Sigma = \Sigma_a + \Sigma_d$.

Le coefficient de diffusion Σ_d est par définition égal à :

$$\Sigma_d = \int_0^\pi \frac{E\theta}{E} f(\theta)d\theta.$$

$\frac{\Sigma_d}{\Sigma} = \frac{\int_0^\pi E_\theta f(\theta)d\theta}{E\int_0^\pi f(\theta)d\theta}$ représente la fraction d'énergie diffusée sous forme de rayonnement, donc $\frac{\Sigma_a}{\Sigma}$ représente la fraction d'énergie absorbée par les électrons. C'est pourquoi Σ_a est appelé coefficient d'absorption.

En multipliant par la densité électronique n, on obtient les coefficients linéaires σ_d et σ_a, l'un étant relatif à la diffusion, l'autre à l'absorption vraie.

Si on effectue les intégrations ci-dessus, on obtient les résultats suivants :

$$\Sigma = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+Y}{Y^3}\left[\frac{2Y(1+Y)}{1+2Y} - \text{Log}\,(1+2Y)\right] + \frac{1}{2Y}\text{Log}\,(1+2Y) - \frac{1+3Y}{(1+2Y)^2} \right\}$$

(c'est la formule classique de Klein-Nihisna).

$$\Sigma_d = \pi r_0^2 \left\{ \frac{1}{Y^3}\text{Log}\,(1+2Y) + \frac{1}{3Y}\left[1 - \frac{1}{(1+2Y)^3}\right] + \frac{2}{1+2Y} - \frac{2(1+Y)}{Y^2(1+2Y)} \right\}.$$

Il peut être intéressant de connaître la section partielle :

$$\Sigma_{AR} = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} f(\theta)d\theta$$

$$= \pi r_0^2 \left[\frac{2+5Y+2Y^2}{Y^2(1+Y)(1+2Y)} + \frac{Y^2-2Y-2}{Y^3}\text{Log}\,\frac{1+2Y}{1+Y} + \frac{1}{2}\,\frac{2+3Y}{(1+Y)^2(1+2Y)^2}\right]$$

et on a enfin la section partielle de diffusion :

$$(\Sigma_d)_{AR} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{E_\theta}{E} f(\theta)d\theta$$

$$= \pi r_0^2 \left[\frac{1}{Y^3}\text{Log}\,\frac{1+2Y}{1+Y} + \frac{1}{(1+Y)(1+2Y)} - \frac{8Y^3+14Y^2+9Y+2}{2Y^2(1+Y)^2(1+2Y)^2} + \frac{1}{3}\,\frac{3+9Y+7Y^2}{(1+Y)^3(1+2Y)^3}\right]$$

L'énergie moyenne des photons diffusés est égale à $\overline{E} = E\frac{\Sigma_d}{\Sigma}$. La

proportion des photons projetés vers l'arrière est égale à : $\frac{\Sigma_{AR}}{\Sigma}$. L'énergie moyenne des photons diffusés vers l'arrière est égale à :

$$\overline{E_{AR}} = E \frac{(\Sigma_d)_{AR}}{\Sigma_{AR}} .$$

Enfin, la proportion d'énergie radiative diffusée dans l'angle solide arrière 2π a pour expression : $\frac{I}{I_0} = \frac{\Sigma_{AR}}{\Sigma} \frac{\overline{E_{AR}}}{\overline{E}}$. Ces résultats nous serviront ultérieurement.

A titre indicatif, voici un tableau donnant la proportion de photons et l'énergie diffusées dans la moitié arrière de l'espace, relativement à la direction des photons incidents :

$E = Y/2$ ($\sim$ Mev)	$\overline{E}$	$\overline{E_{AR}}$	o/o de photons arrière	o/o d'énergie arrière
0,1	0,0853	0,0777	41,6 o/o	37,9 o/o
0,2	0,156	0,124	37	29,4
0,3	0,218	0,157	34,3	24,7
0,4	0,274	0,183	32,2	21,5
0,5	0,328	0,202	30,7	18,9
0,75	0,448	0,236	28,3	14,9
1	0,557	0,257	26,6	12,3
1,25	0,658	0,273	25,4	10,5
1,50	0,754	0,284	24,5	9,22
2	0,933	0,300	23,0	7,39
2,50	1,101	0,310	21,9	6,16
3	1,261	0,317	21,1	5,30
3,50	1,415	0,323	20,4	4,65
4	1,562	0,327	19,8	4,14
4,50	1,710	0,330	19,3	3,72
5	1,849	0,333	18,8	3,39

En conclusion de ce qui précède, il apparaît que pour les énergies moyennes et pour des matériaux légers, l'interaction des rayons γ avec la matière se réduit pratiquement à la diffusion Compton.

Le tableau ci-dessous indique la zone de prédominance de l'effet Compton, c'est-à-dire la zone où le coefficient σ représente plus de 50 o/o du coefficient d'absorption total μ :

Al : $Z = 13$ 0,05 Mev $< E <$ 15 Mev.
Cu : $Z = 29$ 0,15 Mev $< E <$ 10 Mev.
Pb : $Z = 82$ 0,5 Mev $< E <$ 5 Mev.

Enfin le coefficient Compton σ contribue pour plus de 98 o/o au coefficient total, dans les zones d'énergie suivantes :

C : $Z = 6$ 0,1 Mev $< E <$ 3 Mev.
Al : $Z = 13$ 0,25 Mev $< E <$ 2,5 Mev.
Cu : $Z = 29$ 0,7 Mev $< E <$ 1,8 Mev.

Il importe de remarquer que l'effet photoélectrique joue toujours un rôle important, même lorsque sa contribution au processus total d'absorption est faible. Car c'est par effet photoélectrique que disparaissent finalement tous les photons, après que leur énergie a été abaissée par de multiples diffusions. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

2. Propagation du rayonnement à partir d'une source ponctuelle dans un milieu indéfini. — Soit une source émettant N_0 photons (instantanément ou en un temps quelconque) d'énergie E_0. Nous nous proposons d'évaluer approximativement le flux d'énergie et le spectre du rayonnement à une distance r de la source.

Dans le cas du vide, la solution est immédiate. A travers la surface d'une sphère de rayon r centrée sur la source, le flux des photons est toujours égal à N_0 et le flux d'énergie égal à $I_0 = E_0N_0$. Il suffit de diviser par $4\pi r^2$ pour avoir le flux par centimètre carré.

Dans un milieu matériel, les photons subissent d'abord la diffusion Compton; une certaine fraction d'énergie est perdue lors de chaque processus diffusif; et, lorsque après un certain nombre de diffusions, l'énergie est suffisamment abaissée, chaque photon disparaît par effet photoélectrique.

Cherchons le flux et l'énergie des photons qui traversent la surface sphérique de rayon r centrée sur la source; on peut classer dans ce but les photons en diverses catégories. Nous distinguerons : des photons primaires qui n'ont subi aucune diffusion, des photons secondaires ayant subi une diffusion, et ainsi de suite jusqu'aux photons d'ordre n qui ont subi $n - 1$ diffusions. Nous allons étudier successivement ces divers groupes de photons :

1° Photons primaires. — Ce sont ceux qui n'ont subi aucune interaction. Ils se propagent donc suivant une direction radiale et leur énergie E_1 est égale à l'énergie initiale E_0. Désignons par N_1 le flux de ces photons primaires. Dans un anneau sphérique d'épaisseur dx centré sur la source, on a $dN_1 = - \mu_1 N_1 dx$. $\mu_1 = \tau_1 + p_1 + \sigma_1$ désigne le coefficient total d'absorption linéaire pour l'énergie E_1. On a immédiatement le flux des photons primaires à travers la surface sphérique de rayon r : $N_1 = N_0 e^{-\mu_1 r}$, et le flux d'énergie a pour expression : $I_1 = N_1 E_1 = N_0 E_0 e^{-\mu_1 r} = I_0 e^{-\mu_1 r}$.

Nous donnons ci-dessous les valeurs de μ pour l'eau, car ce milieu nous servira dans la suite de milieu de référence (densité d'électrons $n = 3{,}35 . 10^{23}$).

$h\nu/2\ mc^2$ (~ Mev)	$\mu \times 10^2$	$h\nu/2\ mc^2$	$\mu \times 10^2$
5	2,73	1,6	5,49
4	3,16	1,5	5,68
3	3,81	1,4	5,89
2,6	4,15	1,3	6,13
2,5	4,25	1,2	6,39
2,4	4,35	1,1	6,69
2,3	4,47	1,0	7,00
2,2	4,58	0,9	7,37
2,1	4,72	0,8	7,79
2,0	4,85	0,7	8,30
1,9	4,99	0,6	8,88
1,8	5,14	0,5	9,60
1,7	5,31	0,4	10,4
		0,3	11,7

2° Photons secondaires. — L'anneau sphérique de rayon x et d'épaisseur dx est traversé par $N_0 e^{-\mu_1 x}$ photons primaires. Il se forme des photons secondaires dans tout l'anneau, mais par suite de la symétrie sphérique, on peut les supposer tous formés en un seul point de l'anneau, puisque nous cherchons le flux total de ces photons à travers la surface de rayon r.

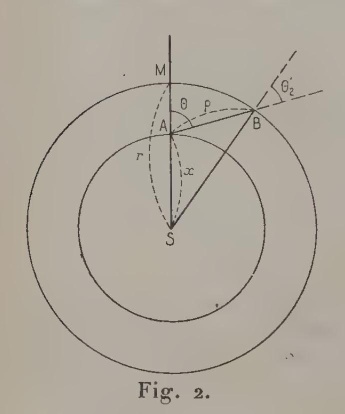


Fig. 2.

Deux cas sont à envisager, suivant que x est plus petit ou plus grand que r.

Nous allons d'abord supposer $x < r$ et nous désignerons par $N'_2 I'_2$ les flux de photons et d'énergie provenant de la diffusion à l'intérieur de la sphère. Le nombre de photons secondaires issus de l'anneau sphérique, diffusés sous un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$, est égal à : $nN_0 e^{-\mu_1 x} f(\theta) d\theta dx$, n désignant la densité électronique et $f(\theta)d\theta = d\Phi$ la section efficace différentielle. Ces photons sont absorbés avec un coefficient μ_2 fonction de E_θ et donc de θ, et leur flux à travers la surface sphérique de rayon r est égal à :

$$nN_0 e^{-\mu_1 x} e^{-\mu_2 \rho} f(\theta) d\theta dx.$$

$\rho = AB$ se calcule aisément. Dans le triangle SAB, on a :

$$r^2 = \rho^2 + x^2 + 2\rho\, x \cos\theta.$$

D'où, en ne conservant que la racine positive :

$$\rho = -x\cos\theta + \sqrt{r^2 - x^2\sin^2\theta}.$$

Il est commode de poser $\cos\theta = t$. On a alors :

$$\frac{\rho}{r} = -\frac{x}{r}t + \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}(1-t^2)}$$

$$\frac{N'_2}{N_0} = \pi r_0^2 n \int_0^r e^{-\mu_1 x}dx \int_{-1}^{+1} \varphi(t) e^{-\mu_2 \frac{\rho}{r} r} dt$$

$\pi r_0^2 = 2{,}462 \times 10^{-25}\ \mathrm{cm}^2$ (n : densité des électrons)

$$\varphi(t) = \frac{1+t^2}{[1+Y(1-t)]^2}\left[1 + \frac{Y^2(1-t)^2}{(1+t^2)[1+Y(1-t)]}\right].$$

Cette intégration doit être faite numériquement et renouvelée pour chaque valeur de l'énergie initiale E des photons incidents et pour chaque valeur de r. C'est un calcul long et pénible parce qu'on a une intégration double. Cependant, l'emploi de la formule de Simpson permet d'obtenir des résultats assez précis, sans diviser le domaine d'intégration en un trop grand nombre d'intervalles.

On a de même l'expression des flux d'énergie :

$$I'_2 = N_0 \pi r_0^2 n \int_0^r e^{-\mu_1 x}dx \int_{-1}^{+1} E_t \varphi(t) e^{-\mu_2 \frac{\rho}{r} r} dt.$$

Enfin, il est intéressant de connaître le cosinus moyen de l'angle θ de la direction de propagation des photons secondaires avec le rayon de la sphère. Posons : $\cos\theta'_2 = t'_2$. On a, d'après le triangle SAB :

$$t'_2 = \frac{\rho^2 + r^2 - x^2}{2\rho r} = \frac{1 + \rho^2/r^2 - x^2/r^2}{2\rho/r}$$

et on a :

$$\overline{t'_2} = \overline{\cos\theta'_2} = \frac{\pi r_0^2 n}{N'_2} \int_0^r e^{-\mu_1 x}dx \int_{-1}^{+1} t'_2 \varphi(t) e^{-\mu_2 \frac{\rho}{r} r} d.$$

Il nous faut maintenant étudier le cas où $x > r$. Les calculs sont tout à fait semblables aux calculs précédents, mais ici les photons peuvent couper la surface de la sphère de rayon r en deux points B et B_1. Posons : $AB = \rho_1$, $AB_1 = \rho_2$, et soit $\pi - \theta = \alpha$; on a :

$$AB + AB_1 = AA' = 2x\cos\alpha$$
$$AB \times AB_1 = AT^2 = x^2 - r^2.$$

Soit : $\rho_1 + \rho_2 = 2x\cos\alpha$.

$$\rho_1\rho_2 = x^2 - r^2.$$

ρ_1 et ρ_2 sont les racines de l'équation :

$$\rho^2 - 2\rho x \cos \alpha + x^2 - r^2 = 0.$$

D'où :

$$\rho_1 = x \cos \alpha - \sqrt{r^2 - x^2 \sin^2 \alpha}$$

$$\rho_2 = x \cos \alpha + \sqrt{r^2 - x^2 \sin^2 \alpha} \,;$$

ou, avec $\cos \theta = t$ $(t < 0)$:

$$\frac{\rho_1}{r} = -\frac{x}{r} t - \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}(1 - t^2)}$$

$$\frac{\rho_2}{r} = -\frac{x}{r} t + \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}(1 - t^2)}.$$

On a le flux de photons :

$$N_2'' = N_0 \pi r_0^2 n \int_r^{+\infty} e^{-\mu_1 x} dx \int_{-1}^{-\sqrt{1 - \frac{r^2}{x^2}}} \varphi(t) e^{-\mu_2 \frac{\rho_1}{r} r} dt$$

$$N_2''' = N_0 \pi r_0^2 n \int_r^{+\infty} e^{-\mu_1 x} dx \int_{-1}^{-\sqrt{1 - \frac{r^2}{x^2}}} \varphi(t) e^{-\mu_2 \frac{\rho_2}{r} r} dt.$$

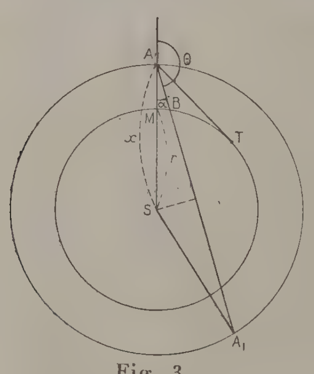


Fig. 3.

Comme dans le cas précédent, on obtient de même les flux d'énergie I_2'', I_2''' et $\overline{\cos \theta_2''}$ $\overline{\cos \theta_2'''}$.

En pratique, sauf pour de très faibles valeurs de r, I_2'' est petit devant I_2', et I_2''' est tout à fait négligeable.

On a l'énergie moyenne $\overline{E_2'}$ des photons secondaires venant de la moitié de l'espace située du côté de la source : $\overline{E'} = \frac{I_2'}{N_2'}$.

De même, l'énergie moyenne des photons venant de l'extérieur de la sphère, c'est-à-dire de l'arrière, a pour expression : $\overline{E_2''} = \frac{I_2''}{N_2''}$.

Enfin, on a le flux total des photons et le flux total de l'énergie en valeur absolue : $N_2 = N'_2 + N''_2$, $I_2 = I'_2 + I''_2$, et l'énergie moyenne globale : $\overline{E_2} = \frac{I_2}{N_2}$.

On peut pratiquement négliger N'''_2 et I'''_2.

Nous avons effectué les calculs numériques pour quelques énergies et quelques distances dans le cas de l'eau ($n = 3{,}33 . 10^{23}$). Mais les résultats obtenus pour l'eau sont valables pour tous les milieux où l'on peut négliger l'effet photoélectrique et la formation de paires, c'est-à-dire poser $\mu = \sigma$. Il suffit, dans les tableaux ci-dessous, de multiplier la distance r par l'inverse du rapport de la densité d'électrons.

Les énergies sont exprimées en $\frac{h\nu}{2mc^2}$, c'est-à-dire pratiquement en Mev.

$E_0 = 5 \qquad N_1 = N_0 e^{-\mu_1 r} \qquad I_1 = E_0 N_1.$

r en cm.	N_2/N_1	I_2/I_1	N''/N_1	I''/I_1	$\overline{E_2}$	$\overline{E'_2}$	$\overline{E''_2}$
10	0,223	0,092	—		2,00	2,18	
20	0,356	0,168	0,012	0,00064	2,38	2,43	0,29
50	0,629	0,353	0,016	0,0010	2,80	2,87	0,31
100	0,932	0,589	0,019	0,0013	3,16	3,22	0,32
200	1,31	0,888			3,41	3,47	
300	1,58	1,12			3,56	3,60	

$E_0 = 2{,}6.$

r en cm	N_2/N_1	I_2/I_1	N''/N_1	I''/I_1	$\overline{E_2}$	$\overline{E'_2}$	$\overline{E''_2}$
10	0,328	0,163	0,015	0,0015	1,30	1,34	0,26
20	0,539	0,294	0,019	0,0020	1,41	1,45	0,27
50	0,921	0,581	0,027	0,0030	1,64	1,67	0,29
100	1,36	0,930	0,035	0,0039	1,79	1,82	0,30
200	1,91	1,34			1,91	1,94	
300	2,25	1,73			2,00	2,02	

$E_0 = 1.$

r en cm.	N_2/N_1	I_2/I_1	N''/N_1	I''/I_1	$\overline{E_2}$	$\overline{E'_2}$	$\overline{E''_2}$
50	1,52	1,11	0,052	0,013	0,731	0,748	0,243
100	2,18	1,71			0,786	0,804	
200	2,95	2,34			0,837	0,850	
300	3,49	2,93			0,841	0,855	

$E_0 = 0,5$.

r en cm.	N_2/N_1	I_2/I_1	N''/N_1	I''/I_1	$\overline{E_2}$	$\overline{E'_2}$	$\overline{E''_2}$
50	2,00	1,61	0,077	0,029	0,405	0,411	0,191
100	2,83	2,42			0,425	0,432	
200	3,79	3,37			0,446	0,450	
300	4,42	3,97			0,447	0,452	

Ces tableaux sont incomplets en ce qui concerne I″ et N″. Mais nous donnerons plus loin un mode de calcul rapide permettant d'obtenir une évaluation approximative de ces quantités lorsque r est grand.

3° Photons du 3ᵉ ordre et d'ordres supérieurs. — Jusqu'ici, les calculs ont été conduits sans approximations autres que celle des intégrations numériques. A partir des photons du 3ᵉ ordre, les calculs, déjà difficiles pour les photons du 2ᵉ ordre, deviennent tout à fait inextricables si on veut traiter le problème en toute rigueur. Car les photons incidents présentent un spectre d'énergie continu et, bien que la direction radiale soit très favorisée, ils viennent de toutes les directions de l'espace.

Quelques hypothèses simplificatrices permettent cependant un calcul approché.

En premier lieu, nous attribuerons aux photons secondaires, au lieu du spectre d'énergie réel, une énergie unique, égale à leur énergie moyenne $\overline{E_2}$ (variable avec la distance x de la source).

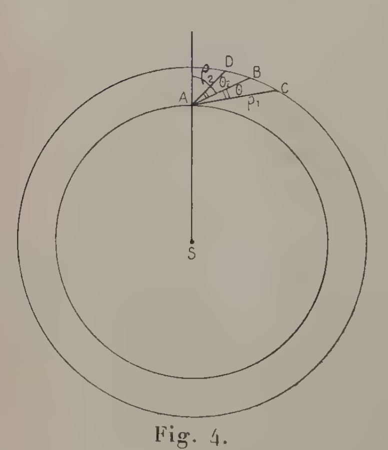


Fig. 4.

En second lieu, nous supposerons ces photons diffusés sous un angle unique $\overline{\theta_2}$ correspondant à :

$$\overline{\cos\theta_2} = \frac{N'_2 \overline{\cos\theta'_2} + N'' \overline{\cos\theta''_2}}{N_2}.$$

Ceci posé, le calcul de N_3, I_3, $\overline{\cos\theta_3}$ se mène exactement comme dans le cas des photons secondaires. Il suffit de substituer à $N_0 e^{-\mu_1 x}$ la fonction $N_2(x)$ précédemment calculée numériquement. Une difficulté apparaît cependant pour l'évaluation de ρ.

Dans le cas des photons secondaires, pour une valeur donnée θ de l'angle de diffusion, ρ avait une valeur déterminée, indépendante de

l'azimut de diffusion. ρ était en effet le côté d'un cône de révolution dont l'axe coïncidait avec le rayon de la sphère centrée sur S. Ici, l'axe AB du cône de révolution fait un angle $\overline{\theta_2}$ avec la direction radiale et ρ varie avec l'azimut. Pour éviter une troisième intégration, on peut se contenter d'évaluer les valeurs maxima et minima de ρ, ρ_1 et ρ_2, et de faire la demi-somme :

$$\frac{e^{-\mu_2(x)\rho_1/r r} + e^{-\mu_2(x)\rho_2/r r}}{2}$$

pour évaluer l'absorption des photons entre l'anneau de rayon x et la surface sphérique de rayon r. On a ici toujours : $x < r$, et :

$$\rho_1 = AC = -\frac{x}{r}\cos(\theta_2 + \theta) + \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}[1 - \cos^2(\theta_2 + \theta)]}$$

$$\rho_2 = AD = -\frac{x}{r}\cos(\theta - \theta_2) + \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}[1 - \cos^2(\theta - \theta_2)]}$$

ou encore :

$$\frac{\rho}{r} = -\frac{xt'}{r} + \sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}(1 - t'^2)}$$

avec, pour ρ_1 :

$$t'_1 = t\overline{t_2} - \sqrt{1 - t^2}\sqrt{1 - \overline{t_2^2}}$$

pour ρ_2 :

$$t'_2 = t\overline{t_2} + \sqrt{1 - t^2}\sqrt{1 - \overline{t_2^2}}$$

et : $\cos\theta = t$, $\overline{\cos\theta_2} = \overline{t_2}$.

Les approximations précédentes trouvent leur justification dans le fait que, si les angles θ peuvent varier de o à π, le spectre angulaire, par suite de la grande prépondérance de la diffusion pour les faibles valeurs de θ, est assez peu étalé et, par suite, les angles θ se comportent comme d'assez petits angles.

On a alors :

$$N_3 = \pi r_0^2 n \int_0^r N_2(x)dx \int_{-1}^{+1} \varphi(t) \frac{e^{-\mu_2(x)\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu_2(x)\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt$$

$$I_3 = \pi r_0^2 n \int_0^r N_2(x)dx \int_{-1}^{+1} E(t)\varphi(t) \frac{e^{-\mu_2(x)\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu_2(x)\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt$$

$$\overline{\cos\theta_3} = \overline{t_3} = \frac{\pi r_0^2 n}{N_3} \int_0^r N_2(x)dx \int_{-1}^{+1} t_3\varphi(t) \frac{e^{-\mu_2\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt.$$

Pour évaluer approximativement t, on prendra :

$$t_3 = \frac{t'_3 + t''_3}{2}, \quad \text{avec} \quad t'_3 = \frac{\rho_1^2 + r^2 - x^2}{2\rho_1 r}, \quad t''_3 = \frac{\rho_2^2 + r^2 - x^2}{2\rho_2 r}.$$

Tout ce qui précède peut s'appliquer à des photons de tous ordres. On aura, pour les photons d'ordre n :

$$N_n = \pi r_0^2 n \int_0^r N_{n-1}(x)dx \int_-^+ \varphi(t) \frac{e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt$$

$$I_n = \pi r_0^2 n \int_0^r N_{n-1}(x)dx \int_{-1}^{+1} E(t)\varphi(t) \frac{e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt$$

$$\overline{\cos\theta_n} = \overline{t_n} = \frac{\pi r_0^2 n}{N_n} \int_0^r N_{n-1}(x)dx \int_{-1}^{+1} t_{n-1}\varphi(t) \frac{e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_1}{r}r} + e^{-\mu_{n-1}\frac{\rho_2}{r}r}}{2} dt.$$

L'énergie moyenne des photons d'ordre n est donnée par la relation :

$$\overline{E_n} = \frac{I_n}{N_n}.$$

On obtient de la sorte un spectre de raies donnant une idée du spectre continu réel et permettant d'établir un spectre différentiel approximatif.

Par suite des hypothèses utilisées, ce mode de calcul ne donne que les flux globaux et non les flux diffusés vers l'arrière ; mais nous donnerons plus loin un mode de calcul permettant d'obtenir ces dernières quantités, tout au moins en ordre de grandeur.

La méthode précédente permet un calcul exact en ce qui concerne les photons des deux premiers ordres, approché en ce qui concerne les photons d'ordre suivant. Nous avons effectué les calculs numériques pour les photons secondaires. Pour les photons d'ordre suivant, les calculs sont extrêmement longs et, ne disposant ni de machines à calculer ni de bureau de calcul, nous avons renoncé à les faire. Nous avons donc cherché une méthode plus approximative mais plus simple, permettant le calcul, tout au moins en ordre de grandeur, des photons d'ordre supérieur au second.

3. Calculs simplifiés. — Précédemment, en calculant les flux d'énergie à travers la surface sphérique de rayon r donné, nous avons vu que les photons d'un ordre quelconque traversaient l'anneau sphérique de rayon x avec une énergie moyenne $\overline{E_n}$ et sous un certain angle avec le rayon dont nous avons évalué le cosinus moyen $\overline{t_n}$. Ces quantités sont fonctions de x. Nous allons substituer à ces valeurs variables des valeurs moyennes fonctions de la limite supérieure

d'intégration r, mais indépendantes de x. Autrement dit, nous allons supposer que les divers anneaux sphériques sont coupés par les photons d'ordre n sous un angle $\overline{\psi_n}$ constant (pour r donné) et avec une énergie constante E_n. Nous poserons :

$$\frac{1}{\cos\psi_n} = k_n.$$

Nous désignerons par N_1, N_2 ... N_n le flux des photons à travers la surface sphérique, par σ_1, μ_1, σ_2, μ_2 ... σ_n, μ_n les coefficients d'absorption Compton et totaux relatifs aux énergies moyennes E_1, E_2 ... E_n.

On a, dans tout anneau sphérique d'épaisseur dx :

$$\begin{aligned} dN_1 &= -N_1\mu_1 dx \\ dN_2 &= (N_1\sigma_1 - N_2\mu_2 k_2)dx \\ &\cdots\cdots\cdots \\ dN_n &= (N_{n-1}\sigma_{n-1}k_{n-1} - N_n\mu_n k_n)dx \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Le premier terme de chaque équation correspond à la formation des photons à partir des photons de l'ordre précédent, et le second terme à la disparition des photons.

Les μ et σ étant posés constants par hypothèse, on peut facilement intégrer ce système de proche en proche. Mais la meilleure méthode pour des équations de ce type est la méthode matricielle.

Nous avons le système d'équations :

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dx} &= -N_1\mu_1 \\ \frac{dN_2}{dx} &= N_1\sigma_1 - N_2\mu_2 k_2 \\ \frac{dN_3}{dx} &= N_2\sigma_2 k_2 - N_3\mu_3 k_3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dN_n}{dx} &= N_{n-1}\sigma_{n-1}k_{n-1} - N_n\sigma_n k_n. \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Ce système d'équations d'un type classique admet pour solution générale :

$$N_n = N_0\sigma_1 k_2\sigma_2 \ldots k_{n-1}\sigma_{n-1} \sum_{p=1}^{p=n} \frac{e^{-\mu_p k_p r}}{\prod_{s\neq p}(\mu_s k_s - \mu_p k_p)}$$

$$= N_0\sigma_1 k_2\sigma_2 \ldots k_{n-1}\sigma_{n-1} \sum_{p=1}^{p=n-1} \frac{e^{-\mu_p k_p r} - e^{-\mu_n k_n r}}{\prod_{s\neq p}(\mu_s k_s - \mu_p k_p)}.$$

Il est bien évident que $k_1 = 1$; on a donc, par exemple, pour les trois premiers ordres de photons :

$$N_1 = N_0 e^{-\mu_1 r}$$

$$N_2 = \frac{N_0 \sigma_1}{k\mu_2 - \mu_1} \left[e^{-\mu_1 r} - e^{k_2 \mu_2 r} \right]$$

$$N_3 = N_0 \sigma_1 k_2 \sigma_2 \left[\frac{e^{-\mu_1 r} - e^{-k_3 \mu_3 r}}{(k_3 \mu_3 - \mu_1)(k_2 \mu_2 - \mu_1)} - \frac{e^{-\mu_2 k_2 r} - e^{-\mu_3 k_3 r}}{(k_2 \mu_2 - \mu_1)(\mu_3 k_3 - k_2 \mu_2)} \right].$$

Si on envisage les n premiers ordres de photons, on voit que ces équations dépendent de $2n$ paramètres, les k_n et les μ_n, et sont donc susceptibles théoriquement de représenter exactement en chaque point les flux d'énergie et le spectre des énergies moyennes, à condition de se représenter ces paramètres comme des fonctions de r.

Nous devons maintenant rechercher les valeurs de ces paramètres, mais nous ne savons pas déterminer les valeurs exactes qu'il faudrait leur donner pour obtenir un résultat rigoureux, sauf dans le cas des photons d'ordre deux. Nous ferons donc quelques approximations.

Appelons $\overline{\cos \varphi_n}$ le cosinus moyen de l'angle sous lequel sont diffusés les photons d'ordre n. Nous poserons la relation approchée :

$$\overline{E_n} = \frac{\overline{E_{n-1}}}{1 + Y(1 - \overline{\cos \varphi_n})}.$$

Pour les photons primaires : $\cos \varphi_1 = \cos \psi_1 = 1$; pour les photons secondaires, on a : $\cos \varphi_2 < \cos \psi_2 < 1$. Mais si r est assez grand, $\cos \psi_2 \rightarrow \cos \varphi_2$, parce que les couches sphériques les plus proches du point envisagé sont celles qui contribuent le plus au rayonnement diffusé. Nous poserons donc : $\overline{\cos \varphi_2} = \overline{\cos \psi_2}$. Cette approximation ne présente d'ailleurs pas grand inconvénient, parce que les résultats seront ajustés, nous le verrons plus bas, de façon à être exacts, et que ces angles doivent plutôt être considérés comme des intermédiaires de calcul que comme une exacte mesure des angles moyens réels.

On a, d'autre part, approximativement :

$$\cos \psi_n = \frac{\cos (\psi_{n-1} + \varphi_n) + \cos (\psi_{n-1} - \varphi_n)}{2} = \cos \psi_{n-1} \cos \varphi_n$$

et nous poserons : $\overline{\cos \psi_n} = \overline{\cos \psi_{n-1}}\ \overline{\cos \varphi_n}$.

Les $\overline{E_n}$, φ_n, ψ_n étant ainsi liés, le système d'équations ne dépend plus que de n paramètres.

Il nous reste donc à évaluer les $\cos \varphi_n$. Evidemment, $\cos \varphi_1 = 1$. Pour évaluer $\overline{\cos \varphi_2}$, il suffit d'identifier le produit $(\overline{E_2})_\varphi N_2$ au résultat exactement calculé dans le paragraphe précédent. La quantité

$\overline{(E_2)}_\varphi$ désigne l'énergie liée à l'angle φ. On ne doit pas s'attendre à ce que $\overline{(E_2)}_\varphi$ ait la même valeur que l'énergie moyenne réelle $\overline{E_2}$ calculée au paragraphe précédent. Ceci, non seulement à cause des diverses approximations, mais aussi parce que $\overline{(E_2)}_\varphi$ correspond en quelque sorte à une énergie moyenne à travers les divers anneaux sphériques de rayon inférieur à r. Or, comme nous l'ont montré les résultats numériques calculés pour les photons secondaires, ce rayonnement durcit lorsque r croît par un effet de filtration, les photons mous disparaissent plus vite que les photons durs, $\overline{(E_2)}_\varphi$ doit être plus faible que $\overline{E_2}$.

Le tableau ci-dessous condense le résultat des calculs numériques (avec des distances valables pour l'eau).

	E exprimé en Y/2	20 cm.	50 cm.	100 cm.	200 cm.	300 cm.
$\overline{\cos \varphi_2}$	5	0,854	0,876	0,899	0,918	0,930
	2,6	0,800	0,833	0,865	0,895	0,910
	1		0,783	0,821	0,860	0,875
	0,5		0,760	0,805	0,845	0,862
$\overline{(E_2)}_\varphi$	5	2,033	2,232	2,487	2,747	2,941
	2,6	1,274	1,392	1,528	1,682	1,771
	1		0,697	0,736	0,781	0,806
	0,5		0,403	0,410	0,433	0,439
$\overline{E_2}$	5	2,38	2,80	3,16	3,41	3,56
	2,6	1,41	1,64	1,79	1,97	2,00
	1		0,731	0,786	0,837	0,841
	0,5		0,405	0,425	0,444	0,447
$\overline{E'_2}$	5	2,43	2,87	3,22	3,47	3,60
	2,6	1,45	1,67	1,82	2,00	2,02
	1		0,748	0,804	0,850	0,855
	0,5		0,411	0,432	0,450	0,452

On obtient, à partir de ce tableau, un faisceau de courbes (I) permettant une évaluation exacte de I_2 pour toutes distances et toutes énergies. Un second faisceau de courbes (II) donne la relation entre $\overline{(E_2)}_\varphi$, d'une part, $\overline{E_2}$ et $\overline{E'_2}$ d'autre part. Comme prévu, on trouve $\overline{(E_2)}_\varphi < \overline{E_2}$. Toutefois, pour les grandes distances et les faibles énergies $\overline{(E_2)}_\varphi$ se rapproche beaucoup de $\overline{E_2}$.

Pour évaluer les $\overline{\cos \varphi_n}$, les $\overline{(E_n)}_\varphi$ et les $\overline{E_n}$ relatifs aux photons

d'ordre supérieur, on pourrait songer à admettre que les relations entre photons d'ordres successifs sont à peu près les mêmes qu'entre photons primaires et secondaires. En fait, nous l'admettrons en ce qui concerne les relations entre $\overline{(E_n)}_\varphi$ et E_n que nous supposerons réglées par les courbes (II). Il y a là, nous en convenons, un certain arbitraire, mais la correction étant assez faible, on ne risque pas une grosse erreur. Par contre, en ce qui concerne $\overline{\cos \varphi_n}$, il serait très incorrect d'utiliser les courbes (I), parce que la répartition des photons générateurs est très différente de celle de photons primaires qui auraient la même énergie moyenne. Nul à l'origine, le flux de ces photons passe par un maximum, puis décroît approximativement suivant une exponentielle en $e^{-\mu_1 x}$ et non pas en $e^{-\mu_n x}$. $e^{-\mu_n x}$ croissant beaucoup plus rapidement que $e^{-\mu_1 x}$ lorsqu'on se rapproche de l'origine, il est bien clair que l'utilisation des courbes (I) pour les photons d'ordre supérieur à 2 conduit à attacher un poids beaucoup trop élevé aux couches diffusantes situées près de l'origine, alors que, comme le montre le détail des calculs numériques, que nous ne pouvons reproduire ici, seules interviennent pratiquement les couches de rayon voisin de r. Et, comme les photons diffusés des couches profondes sont plus durs par suite de l'effet de filtration dont nous avons déjà parlé, il s'ensuit qu'on est conduit à des énergies trop élevées et à des valeurs trop élevées des $\cos \varphi$. Il en résulte une surestimation excessive des résultats, ainsi que l'expérience nous l'a confirmé.

Nous obtiendrons des courbes donnant une meilleure estimation des $\cos \varphi_n$ de la façon suivante. Nous reprenons les intégrales doubles qui conduisent au calcul numérique des photons secondaires et, puisque les photons des divers ordres décroissent approximativement comme les photons primaires si r est assez grand, nous substituerons dans l'intégrale, au terme $e^{-\mu x}$ où μ désigne le coefficient correspondant à l'énergie des photons, dont on calcule les secondaires, un terme $e^{-\mu x}$ où μ désigne le coefficient correspondant à l'énergie des photons dont on calcule le faisceau diffusé d'ordre N. On obtient ainsi des valeurs fictives de I_2 et de N_2, mais dont le quotient donne une valeur approchée de $\overline{E_n}$. Grâce aux courbes (II), on obtiendra une valeur approximative de $\overline{(E_n)}_\varphi$ d'où on déduira $\cos \overline{\varphi_n}$.

Le même faisceau de courbes (III) pourra servir pour tous les photons d'ordre supérieur à 2. On doit s'attendre ainsi à avoir encore une certaine surestimation, surtout si r devient petit. Mais alors la contribution des photons d'ordre supérieur à 2, ou rayonnement total, étant faible, cela n'a pas une grande importance.

Le tableau suivant donne pour diverses énergies les valeurs des $\cos \varphi_n$ avec des distances valables pour l'eau.

	E_{n-1}	50 cm.	100 cm.	200 cm.	300 cm.
$E_0 = 5$ (Y/2)	5	0,869	0,899	0,918	0,930
	2,6	0,822	0,852	0,872	0,874
	1	0,762	0,777	0,783	0,782
	0,5	0,747	0,741	0,718	0,701
$E_0 = 2,6$	2,6	0,833	0,865	0,895	0,910
	1	0,773	0,793	0,804	0,801
	0,5	0,756	0,762	0,737	0,718
$E_0 = 1,8$	1,8	0,810	0,844	0,880	0,895
	1	0,775	0,804	0,824	0,820
	0,5	0,760	0,774	0,750	0,734
$E_0 = 1,2$	1,2	0,791	0,827	0,864	0,879
	1	0,777	0,816	0,840	0,859
	0,5	0,765	0,786	0,756	0,755

Ce tableau permet d'établir des courbes (III) à partir desquelles on peut calculer approximativement pour 1 Mev $< E <$ 5 Mev les flux d'énergie et l'énergie moyenne des photons d'ordre supérieur à 2.

On peut objecter que la plupart de ces courbes ne sont données que par trois points, ce qui ne permet pas un tracé très précis. Mais il ne faut pas perdre de vue que les valeurs de $\cos \varphi_n$ ci-dessus données sont elles-mêmes approximatives et qu'on ne peut espérer autre chose qu'un résultat assez grossièrement approché. De plus, les courbures sont peu accentuées et cette circonstance favorise la précision du tracé.

Cas où r *est petit.* — Tous les calculs précédents, relatifs aux photons d'ordre supérieur à 2, sont valables à la condition que r ne soit pas trop petit. Mais si r est petit, l'absorption d'énergie est faible et on peut encore simplifier les calculs.

En premier lieu, on peut attribuer aux photons des divers ordres une énergie moyenne approximativement égale aux énergies moyennes vraies. On a alors : $\overline{E_2} = E_0 \frac{(\sigma_1)d}{\sigma_1}$, et on a à peu près, pour les photons d'ordre suivant : $\overline{E_n} = \overline{E_{n-1}} \frac{[\sigma_{n-1}]d}{\sigma_{n-1}}$. De plus, on simplifiera le calcul en supposant les photons tous diffusés dans la direction radiale.

On obtient alors le flux des photons à travers la surface sphérique

de rayon r en faisant, dans les formules du paragraphe précédent, $k = 1$. D'où :

$$N_n = \sigma_1 \ldots \sigma_{n-1} \sum_{p=1}^{p=n-1} \frac{e^{-\mu_p r} - e^{-\mu_n r}}{\prod_{s \neq p}(\mu_s - \mu_p)} .$$

Les coefficients μ_n et σ_n correspondent aux énergies moyennes $\overline{E_n}$ et sont donc considérés comme indépendants de r, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Pour évaluer le domaine de validité de cette formule, nous allons comparer les résultats relatifs aux photons secondaires, calculés à partir de cette formule, avec les résultats calculés rigoureusement.

Les énergies E sont exprimées, rappelons-le, en Y/2, c'est-à-dire à 2 o/o près en Mev.

$E_0 = 5 \quad \overline{E_2} = 1{,}85.$

	r en cm. d'eau	I_2/I_1 exactement calculé	I_2/I_1 par la formule approchée	E_2 vrai
	100	0,589	0,390	3,16
	50	0,353	0,317	2,80
	20	0,168	0,160	2,38
	10	0,092	0,077	2,00
$E_0 = 2{,}6$				
	100	0,930	0,670	1,79
$\overline{E_2} = 1{,}13$	50	0,581	0,516	1,44
	20	0,294	0,287	1,41
	10	0,163	0,161	1,30
$E_0 = 1$				
	100	1,71	1,44	0,786
$\overline{E_2} = 0{,}557$	50	1,11	1,09	0,731

On voit qu'on a donc un résultat approché par défaut à quelques o/o près pour $r < 50$ cm. Mais la valeur moyenne $\overline{E_2}$ déterminée par cette méthode ne vaut que si r est très petit, de l'ordre du centimètre ; elle devient rapidement beaucoup trop faible si r croît.

Si nous envisageons maintenant les photons d'ordre supérieur, on trouve des résultats trop faibles, lorsque r croît, pour les premiers ordres, trop forts pour les ordres suivants. Si r est de l'ordre de 50 cm., ces résultats se compensent, et on obtient des chiffres sensiblement égaux pour les flux d'énergie calculés par l'une ou l'autre méthode, mais au delà la méthode employée donne des chiffres totaux notablement trop élevés.

Afin d'illustrer ce qui précède, voici les résultats calculés par les deux méthodes pour $Y/2 = 2,6$, et pour les photons d'ordre 2 à 7 :

$r = 49,7$ cm.

Ordre des photons	I_n/I_0 (méthode simplifiée)	I_n/I_0 (méthode complète)
2	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-2}$
3	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$
4	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$
5	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$
6	$0,67 \cdot 10^{-2}$	$0,60 \cdot 10^{-2}$
7	$0,43 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$

L'étendue relativement grande du domaine de validité de la formule simplifiée s'explique par le fait qu'elle introduit une double erreur : une erreur par excès, du fait que supposer tous les photons diffusés projetés vers l'avant dans la direction radiale revient à minimiser l'absorption, une erreur par défaut due à ce que, lorsque r croît, l'énergie moyenne du rayonnement des divers ordres de photons augmente.

Mais il convient de remarquer que, si les flux d'énergie obtenus peuvent être considérés comme exacts à quelques o/o près, jusqu'à $r = 50$ cm. d'eau, le spectre obtenu est faux et donne, si r dépasse quelques centimètres d'eau, des valeurs trop faibles pour les énergies moyennes.

En conclusion, nous adopterons, pour le calcul des flux d'énergie, la méthode simplifiée pour $r < 50$ cm. d'eau, et dans le domaine d'énergie compris entre 1 et 3 Mev.

Quant au spectre des énergies moyennes, nous l'obtiendrons approximativement par interpolation.

La méthode de calcul de M. Faust [1] revient, à peu de chose près, à la précédente méthode. Les quanta sont divisés en groupes correspondant au nombre de diffusions subies — il est supposé que chaque quanta dans le $(k-1)_e$ groupe perd la même énergie et que l'on a : $E_k = \frac{(\sigma_{k-1})d}{\sigma_{k-1}} E_{k-1}$. De plus, les photons sont supposés se propager radialement. Toutefois, les photons de chaque groupe sont scindés en deux fractions, l'une se propageant dans le sens positif du rayon vecteur, c'est-à-dire vers l'avant, l'autre dans le sens négatif, c'est-à-dire vers l'arrière. On conçoit qu'une telle méthode de calcul puisse conduire à une évaluation approchée du flux d'énergie si r toutefois

(1) *Physical Review*, 15 janvier 1950, n° 2, 227.

n'est pas trop grand, mais comme nous l'avons montré, le spectre d'énergie obtenu est trop mou en ce qui concerne le spectre de l'énergie globale — c'est-à-dire de la somme des énergies diffusées vers l'avant et vers l'arrière. Il est par contre beaucoup trop dur si l'on considère le spectre de l'énergie des quanta diffusés vers l'arrière.

Evaluation globale du flux d'énergie si r *est petit.* — Soit un flux de N photons d'énergie E, issus d'un centre S et tombant sur la surface sphérique de rayon r. L'énergie dissipée par le rayonnement dans l'anneau sphérique d'épaisseur dr, sous forme non radiative, est égale à : $dI = NE\mu_a dr = I\mu_a dr$. Soient N_0 photons d'énergie E_0 initialement émis. Par suite de la diffusion, les photons à une distance r ne se propagent plus tous radialement. D'autre part, et cela est plus important, le spectre du rayonnement à distance r n'est plus monochromatique ; mais μ_a varie assez lentement avec l'énergie et, si r est petit, le rayonnement primaire est prépondérant, le spectre peu étalé. Aussi peut-on, en première approximation, supposer μ_a constant et intégrer l'équation différentielle où μ_a est le coefficient correspondant à l'énergie E_0.

D'où :

$$I = I_0 e^{-\mu_a r}.$$

Naturellement, cette expression donne des résultats approchés par excès lorsque r croît, et n'est plus applicable si r est très grand. Pour $r = 50$ cm. d'eau et pour $Y/2 = 2,57$, on trouve par le calcul complet : $I/I_0 = 0,278$, et au moyen de l'expression ci-dessus : $I/I_0 = 0,308$; soit un excès de 10 o/o. C'est assez peu si l'on considère que la valeur de r est déjà grande. On peut admettre que l'expression est exacte pour $r < 20$ cm. d'eau.

Ce résultat est aussi applicable aux écrans de faible épaisseur, c'est-à-dire n'excédant pas 1 à 2 cm. pour le plomb et quelques centimètres pour l'acier.

Cas où r *est très petit.* — Nous abordons maintenant le cas où r est de l'ordre de 1 cm. d'eau ou inférieur. La contribution au rayonnement total des photons d'ordre supérieur à 2 peut alors être considérée comme tout à fait négligeable, et il suffit d'étudier le flux des photons primaires et secondaires.

Le flux des photons primaires est égal à $N_0(1 - \mu r)$.

Pour l'étude des photons secondaires, on peut négliger la décroissance de ce flux. Le nombre de photons secondaires formés dans un anneau sphérique d'épaisseur dx est : $N_0\sigma_1 dx$, et le nombre de photons formés à l'intérieur de la sphère est :

$$N_0\sigma_1 \int_0^r dx = N_0\sigma_1 r.$$

Et si on néglige l'absorption, on a le flux de ces photons à travers la surface sphérique : $N'_2 = N_0\sigma_1 r$. L'énergie moyenne de ces photons est donnée par la relation : $\overline{E'_2} = E_0 \frac{[\sigma_1]d}{[\sigma_1]}$.

Il faut maintenant considérer le flux des photons secondaires formés à l'extérieur de la sphère. Lorsque r est assez grand, nous avons vu précédemment que ce flux ne contribuait que pour une faible part au rayonnement total.

Lorsque r décroît, cette contribution au flux total d'énergie décroît encore et tend vers o, mais elle s'accroît relativement au flux des photons secondaires, et il est intéressant d'obtenir sa limite lorsque $r \to 0$.

Ces photons traversent la sphère en deux points et, si on néglige l'absorption, donnent lieu à deux flux égaux en valeur absolue N''_2 et N'''_2. N''_2 désigne le nombre de photons entrants, N'''_2 le nombre de photons sortants.

On a, toujours en négligeant l'absorption :

$$N''_2 = N_0 \int_r^{+\infty} \sigma_p dr.$$

σ_p est la section efficace partielle correspondant à l'angle solide Ω sous lequel est vue la sphère de rayon r.

Le raisonnement précédent suppose que l'absorption totale des photons primaires et secondaires reste faible jusqu'à une distance assez grande pour que la sphère de rayon r soit vue sous un angle solide négligeable. On obtient donc un résultat par excès, mais qui est exact si $r \to 0$.

On pourrait calculer l'intégrale ci-dessus numériquement, pour chaque énergie. Nous nous contenterons ici d'un résultat approché, et nous poserons :

$$\sigma_p = \sigma_{AR} \frac{\Omega}{2\pi},$$

σ_{AR} désignant la section partielle pour les photons diffusés sous l'angle solide arrière 2π. Cette expression ne serait exacte que si la répartition des photons projetés vers l'arrière était isotrope. Il n'en est rien en réalité, mais la probabilité de diffusion varie relativement peu lorsque l'angle de diffusion varie de $\frac{\pi}{2}$ à π. Aussi l'erreur commise est-elle faible.

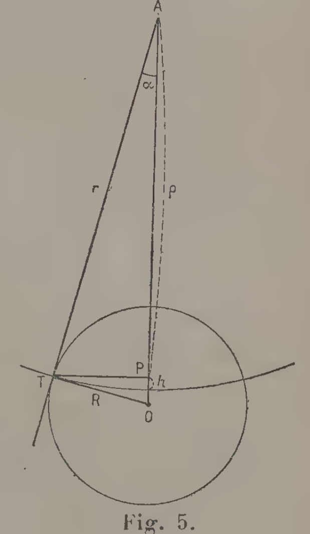


Fig. 5.

Soit R le rayon de la sphère. Soit $OA = x$.

$$\frac{\Omega}{2\pi} = \frac{2\pi r h}{2\pi r^2} = \frac{h}{r}$$

$$h = r - \rho \qquad \frac{h}{r} = 1 - \frac{\rho}{r} = 1 - \cos\alpha.$$

Mais : $$r = \sqrt{x^2 - R^2} = x \cos\alpha.$$

D'où :

$$N_2' = N_0 \sigma_{AR} \int_R^{+\infty} \left(1 - \frac{\sqrt{x^2 - R^2}}{x}\right) dx = \sigma_{AR}\left(\frac{\pi}{2} - 1\right) R.$$

On a donc :

$$\frac{N_2''}{N_0} = \frac{N_2'''}{N_0} = 0{,}57 R \sigma_{AR}.$$

L'énergie des photons ainsi diffusés est à peu de chose près égale à l'énergie des photons diffusés sous l'angle π, E_π et :

$$\frac{I_2''}{I_0} = \frac{I_2'''}{I_0} = \frac{0{,}57 R \sigma_{AR} E_\pi}{E_0}.$$

Si nous comparons à :

$$\frac{I_2'}{I_0} = \frac{\sigma_1 R \overline{E_2'}}{I_0}$$

ou à :

$$\frac{I_2}{I_0} = \frac{I_2' + I_2'' + I_2'''}{I_0} = \frac{1{,}14 R \sigma_{AR} E_\pi + \sigma_1 R \overline{E_2'}}{E_0}$$

on a :

$$\frac{I_2''}{I_2} = \frac{I_2'''}{I_2} = \frac{0{,}57 \sigma_{AR} E_\pi}{1{,}14 \sigma_{AR} E_\pi + \sigma_1 \overline{E_2'}}$$

d'où le tableau suivant :

E en Mev	5	2,6	1	0,5
$\frac{I_2''}{I_2}$	0,0135	0,023	0,047	0,075

Les résultats sont approchés à 10 o/o. Il est aisé, à partir de là, de calculer l'énergie moyenne limite $\overline{E_2}$ si $r \to 0$. On trouve respectivement : $Y/2 = 1{,}56$, $0{,}958$, $0{,}476$, $0{,}280$.

Ce qui précède montre également que la courbe donnant I_2/I_0 en fonction de r fait à l'origine avec l'axe des r un angle fini dont la tangente est égale à : $\frac{1{,}14 \sigma_{AR} E_\pi + \sigma_1 \overline{E_2'}}{E_0}$.

En ce qui concerne les photons d'ordre supérieur, afin d'avoir une idée de l'allure des courbes I_n/I_0 à l'origine, nous nous contenterons d'évaluer le flux I'_n des photons formés à l'intérieur de la sphère de rayon r si $r \to 0$. En menant les calculs comme dans le cas des photons secondaires, on trouve, en négligeant le flux des photons formés à l'extérieur de la sphère :

$$\frac{N'_3}{N_0} = \sigma_1\sigma_2 \frac{r^2}{2} \dots \frac{N'_n}{N_0} = \sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_{n-1} \frac{r^{n-1}}{(n-1)}.$$

Ces résultats montrent que les courbes I_n/I_0 sont tangentes à l'axe des r pour $r = 0$.

4. Energie diffusée vers l'arrière. — Dans le cas général, le calcul de cette énergie est extrêmement difficile. Nous allons seulement essayer de calculer un ordre de grandeur, dans le cas où r est grand.

Cas des photons secondaires. — Considérons le flux des photons secondaires entrant par la surface externe de la sphère de rayon r centrée sur la source.

Si r est assez grand, les photons qui atteignent la surface sont pour la plupart diffusés de couches sphériques de rayons $r + x$, tels que le rapport $\frac{r+x}{r}$ soit petit. En effet, les photons diffusés vers l'arrière, ayant une faible énergie, sont rapidement absorbés. Il est donc possible d'admettre sans grande erreur que la sphère de rayon r est vue des couches diffusantes, sous un angle solide égal à 2π, c'est-à-dire de substituer à la surface sphérique son plan tangent.

Soit $\overline{\cos\alpha}$ le cosinus moyen de l'angle sous lequel les photons traversent ce plan (angle de la direction de propagation des photons avec la normale au plan). Si θ désigne l'angle sous lequel les photons sont diffusés, on a la relation : $\alpha = \pi - \theta$. Posons : $I/\overline{\cos\alpha} = k$.

On a approximativement le flux cherché :

$$N''_2 = N_1\sigma_{AR} \int^{\infty} e^{-\mu_1 x - k\mu_2 x}\, dx = \frac{N_1\sigma_{AR}}{\mu_1 + k\mu_2}.$$

N_1 désigne le nombre de photons primaires traversant la surface sphérique de rayon r, μ_1 et μ_2 les coefficients d'absorption correspondant, l'un, à l'énergie des photons primaires, l'autre, à l'énergie moyenne $\overline{E''_2}$ des photons secondaires diffusés vers l'arrière.

Il nous faut maintenant évaluer $\overline{\cos\alpha}$. Si le rayonnement diffusé vers l'arrière était isotrope (et en négligeant les différences d'absorption dues aux différences de parcours et d'énergie), on aurait : $\overline{\cos\alpha} = I/2$. Mais la probabilité de diffusion, et l'énergie des photons, croissent lorsque θ varie de π à $\pi/2$ ce qui augmente la valeur de $\overline{\cos\alpha}$.

Par contre, les parcours effectués croissent lorsque α croît, ce qui agit sur $\overline{\cos \alpha}$ en sens contraire.

En définitive, on obtiendra une approximation convenable en posant : $\overline{\cos \alpha} = 1/2$, soit $k = 2$.

Quant à la valeur de $\overline{E_2''}$, on en aura une assez bonne valeur approchée en posant : $\overline{E_2''} = \overline{(E_2)_{AR}}$.

Nous aurons donc :

$$\frac{N_2''}{N_1} = \frac{\sigma_{AR}}{\mu_1 + 2\mu_2} \qquad \frac{I_2''}{I_1} = \frac{\sigma_{AR}}{\mu_1 + 2\mu_2} \cdot \frac{\overline{(E_2)}_{AR}}{E_1}.$$

Ceci n'est valable que si r est assez grand. Si r décroît, $\frac{N_2''}{N_1}$, $\frac{I_2''}{I_1}$ et E_2'' doivent décroître et les deux premières quantités tendre vers 0.

La comparaison des valeurs limites calculées par la méthode ci-dessus avec les valeurs obtenues précédemment par intégration numérique est très satisfaisante et confirme ce que nous venons de dire.

	r en cm.	N_2''/N_1	I_2''/I_1	E_2''
$E_1 = 5$ (Y/2)	20	1,2 o/o	0,64 o/o	0,29 o/o
	50	1,6	1	0,31
	100	1,9	1,3	0,32
	Val. limite	2	1,3	0,33
$E_1 = 2,6$ (Y/2)	20	1,9	0,20	0,27
	50	2,7	0,30	0,29
	100	3,5	0,39	0,30
	Val. limite	3,3	0,40	0,31
$E_1 = 1$	50	5,2	1,3	0,243
	Val. limite	6,6	1,7	0,257
$E_1 = 0,5$	50	7,7	3	0,191
	Val. limite	9,5	3,8	0,202

Cas des photons d'ordre n. — En vue d'obtenir des ordres de grandeur, on peut, en remarquant que le flux des photons d'ordre n décroît en première approximation comme $e^{-\mu_1 x}$, appliquer le calcul précédent et poser :

$$\frac{N_n''}{N_{n-1}} = \frac{(\sigma_{n-1})AR}{\mu_1 + 2\mu_n} \quad \frac{I_n''}{I_{n-1}} = \frac{(\sigma_{n-1})AR}{\mu_1 + 2\mu_n} \frac{\overline{(E_n)}AR}{E_{n-1}}.$$

La principale objection à cette généralisation est que les photons d'ordre $n - 1$ ne tombent pas normalement sur la surface sphérique,

comme les photons primaires, mais que leur direction fait avec le rayon de la sphère un certain angle moyen ψ_n qui va croissant avec l'ordre des photons.

Cependant, on doit obtenir des résultats acceptables pour les premiers ordres de photons. Pour les photons d'ordre élevé, et aux très grandes distances, il y a lieu de penser que le précédent calcul donne des valeurs trop faibles.

En remplaçant dans la formule ci-dessus les coefficients par leur valeur, on obtient les résultats numériques suivants, valables pour le cas où on peut confondre μ et σ, c'est-à-dire négliger l'effet photoélectrique.

E_{n-1} (en Y/2)	N''_n/N_{n-1}	I''_n/I_{n-1}
5	2 o/o	0,13 o/o
2,6	3,3	0,40
2	4	0,60
1,8	4,4	0,70
1,6	4,7	0,85
1,4	5,2	1,0
1,2	5,9	1,3
1	6,6	1,7
0,8	7,4	2,0
0,6	8,9	3,0
0,5	9,5	3,8
0,4	10,6	6,3
0,3	12	6,3

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATIONS NUMÉRIQUES

Nous allons appliquer les méthodes précédentes au cas d'une source monochromatique pontuelle placée dans un milieu homogène indéfini.

Rappelons d'abord la signification des principales notations utilisées :

τ, σ et p désignent les coefficients linéaires photoélectriques, Compton et de formation de paires, exprimés en cm^{-1}. $\mu = \tau + \sigma + p$ désigne le coefficient total.

Les énergies E des photons sont exprimées par la valeur de $\frac{h\nu}{2mc^2}$, c'est-à-dire en Mev à 2 o/o près.

N_0 désigne le nombre de photons émis par la source en un temps donné quelconque, E_0 l'énergie de ces photons, $I_0 = E_0 N_0$ l'énergie totale émise par la source dans le temps donné ; N_n est le nombre de photons d'ordre n c'est-à-dire ayant subi $n - 1$ diffusions qui traversent la sphère de rayon x centrée sur la source, E_n l'énergie moyenne de ces photons $I_n = N_n \times E_n . N_n$ et I_n sont la somme arithmétique de deux quantités, l'une correspondant aux photons sortant de la sphère, l'autre aux photons entrant dans la sphère, c'est-à-dire diffusés vers l'arrière.

I est égal à $\sum_1^\infty I_n$ et représente l'énergie totale traversant la surface sphérique.

I_{AR} enfin désigne l'énergie totale entrant dans la sphère, c'est-à-dire l'énergie diffusée vers l'arrière.

Les calculs ont été effectués pour des énergies égales à 1,5, 2, 3, 4 et 5. Nous n'avons pas envisagé d'énergies plus faibles, parce qu'il eût fallu pousser plus loin vers les basses énergies les courbes établies dans la première partie de ce travail et que le temps nous a manqué pour effectuer ces longs calculs.

Nous avons établi ici les résultats correspondant aux sept premiers ordres de photons. La correction Δ correspondant aux ordres supérieurs suppose une décroissance géométrique entre les derniers ordres. Cette correction n'est pas très grande. Elle serait beaucoup trop petite s'il y avait un nombre infini d'ordres après le septième, parce qu'à partir d'un certain nombre d'ordres, la déroissance devient lente si on ne tient compte que de la diffusion ; mais il en va tout autrement en réalité par suite de l'intervention de l'effet photoélectrique. Les photons disparaissent de ce fait après un nombre de diffusions limité et relativement petit.

Les distances données ci-dessous correspondent à des centimètres d'eau ; mais nous les avons aussi exprimées en prenant pour unité de longueur $\lambda = \frac{1}{\sigma}$, c'est-à-dire en σx. λ représente le libre parcours moyen des photons primaires, si τ et p sont très petits devant σ.

Etablis en fonction de σx, les résultats sont valables pour tout milieu, dans la mesure où l'effet photoélectrique et la formation de paires peuvent être négligés pour les premiers ordres de photons, devant la diffusion.

$E_0 = 1{,}5$ (¹)	2,83λ 49,7 cm.	5,65λ 99,4 cm.	11,3λ 198,8 cm.	16,96λ 298,2 cm.
I_1/I_0	$5{,}92 \cdot 10^{-2}$	$3{,}51 \cdot 10^{-3}$	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$	$4{,}31 \cdot 10^{-8}$
I_2/I_0	5,14	4,64	2,45	10,36
I_3/I_0	3,42	4,13	2,76	13,10
I_4/I_0	2,20	3,23	2,29	11,40
I_5/I_0	1,31	2,29	1,74	9,03
I_6/I_0	0,89	1,70	1,19	6,06
I_7/I_0	0,59	1,16	0,76	3,75
Δ	1,20	2,40	1,50	7,50
I/I_0	$20{,}67 \cdot 10^{-2}$	$23{,}05 \cdot 10^{-3}$	$13{,}92 \cdot 10^{-5}$	$65{,}51 \cdot 10^{-8}$
I_{AR}/I	2,55 o/o	3,40 o/o	3,50 o/o	3,6 o/o
E_1	1,5	1,5	1,5	1,5
E_2	1,04	1,11	1,21	1,23
E_3	0,69	0,77	0,86	0,88
E_4	0,51	0,58	0,64	0,66
E_5	0,40	0,46	0,49	0,51
E_6	0,36	0,38	0,39	0,40
E_7	0,30	0,32	0,32	0,33

(¹) *Nota :* Nous avons en fait établi les calculs pour 50, 100, 200 et 300 cm. d'eau, mais avec une densité d'électrons erronée $3{,}33 \cdot 10^{23}$ au lieu de 3,35, ce qui nous oblige à corriger de 0,6 o/o les distances.

$E_0 = 2$	2,49λ 49,7 cm.	4,82λ 99,4 cm.	9,64λ 198,8 cm.	14,46λ 298,2 cm.
I_1/I_0	$8{,}98 \cdot 10^{-2}$	$8{,}06 \cdot 10^{-3}$	$6{,}51 \cdot 10^{-5}$	$5{,}25 \cdot 10^{-7}$
I_2/I_0	6,38	8,84	11,07	10,86
I_3/I_0	3,66	6,91	11,00	11,90
I_4/I_0	2,09	4,67	8,80	9,70
I_5/I_0	1,23	3,11	6,25	6,91
I_6/I_0	0,75	2,01	4,06	4,38
I_7/I_0	0,47	1,28	2,47	2,61
Δ	0,90	2,00	3,80	4,00
I/I_0	24,46	36,38	53,96	55,61
I_{AR}/I	1,67 o/o	2,32 o/o	2,57 o/o	2,63 o/o
E_1	2	2	2	2
E_2	1,33	1,42	1,56	1,58
E_3	0,82	0,92	1,06	1,08
E_4	0,58	0,66	0,75	0,77
E_5	0,45	0,51	0,57	0,58
E_6	0,37	0,40	0,44	0,44
E_7	0,31	0,33	0,35	0,35

$E_0 = 3$	1,89λ 47,7 cm.	3,79λ 99,4 cm.	7,57λ 198,8 cm.	11,36λ 298,2 cm.
I_1/I_0	$1{,}505 \cdot 10^{-1}$	$2{,}266 \cdot 10^{-2}$	$5{,}14 \cdot 10^{-4}$	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$
I_2/I_0	0,781	1,907	6,76	1,92
I_3/I_0	0,367	1,242	5,66	1,80
I_4/I_0	0,173	0,749	3,88	1,28
I_5/I_0	0,097	0,448	2,44	0,79
I_6/I_0	0,064	0,277	1,46	0,46
I_7/I_0	0,038	0,176	0,89	0,26
Δ	0,060	0,270	1,35	0,50
I/I_0	3,08	7,33	27,60	8,18
I_{AR}/I_0	0,94 o/o	1,37 o/o	1,75 o/o	1,85 o/o
E_1	3	3	3	3
E_2	1,84	2,02	2,24	2,28
E_3	1,04	1,20	1,40	1,45
E_4	0,69	0,80	0,93	0,96
E_5	0,50	0,58	0,66	0,67
E_6	0,40	0,46	0,49	0,50
E_7	0,33	0,37	0,39	0,39

$E_0 = 4$	1,58λ 49,7 cm.	3,15λ 99,4 cm.	6,31λ 198,8 cm.	9,46λ 298,2 cm.
I_1/I_0	$2{,}065 \cdot 10^{-1}$	$4{,}264 \cdot 10^{-2}$	$1{,}818 \cdot 10^{-3}$	$7{,}75 \cdot 10^{-5}$
I_2/I_0	0,853	2,955	1,953	10,44
I_3/I_0	0,344	1,637	1,419	8,34
I_4/I_0	0,153	0,872	0,881	5,40
I_5/I_0	0,076	0,478	0,510	3,15
I_6/I_0	0,041	0,271	0,286	1,74
I_7/I_0	0,023	0,159	0,158	0,93
Δ	0,030	0,240	0,240	1,30
I/I_0	3,585	10,876	7,265	39,05
I_{AR}/I_0	0,55 o/o	0,86 o/o	1,10 o/o	1,18 o/o
E_1	4	4	4	4
E_2	2,32	2,60	2,87	2,94
E_3	1,24	1,43	1,69	1,75
E_4	0,77	0,90	1,06	1,11
E_5	0,54	0,63	0,73	0,76
E_6	0,42	0,47	0,53	0,54
E_7	0,35	0,38	0,41	0,41

$E_0 = 5$	1,36λ 49,7 cm.	2,72λ 99,4 cm.	5,45λ 198,8 cm.	8,17λ 298,2 cm.
I_1/I_0	$2{,}563 . 10^{-1}$	$6{,}57 . 10^{-2}$	$4{,}31 . 10^{-3}$	$2{,}83 . 10^{-4}$
I_2/I_0	0,902	3,88	3,85	3,19
I_3/I_0	0,302	1,88	2,40	2,51
I_4/I_0	0,122	0,92	1,30	1,28
I_5/I_0	0,057	0,47	0,71	0,71
I_6/I_0	0,030	0,25	0,39	0,38
I_7/I_0	0,016	0,14	0,21	0,20
Δ	0,016	0,18	0,30	0,30
I/I_0	4,00	14,29	13,47	11,40
I_{AR}/I	0,36 o/o	0,65 o/o	0,76 o/o	0,82 o,o
E_1	5	5	5	5
E_2	2,80	3,16	3,41	3,56
E_3	1,38	1,62	1,90	2,00
E_4	0,83	0,98	1,15	1,21
E_5	0,57	0,67	0,77	0,80
E_6	0,44	0,49	0,54	0,57
E_7	0,36	0,39	0,41	0,43

Tous les résultats précédents s'appliquent au cas où on peut négliger τ et p. Toutefois, si τ et p, sans être négligeables, sont petits devant σ, les résultats précédents peuvent encore être considérés comme raisonnablement approchés à condition de les multiplier par $e^{-(\tau+p)x}$.

Nous donnons ci-dessous un tableau donnant $\lambda = \frac{1}{\sigma}$ pour l'air, l'eau, le fer et le plomb.

E_0	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	3	4	5
Air . .	73,8 m.	90 m.	104 m.	123 m.	152 m.	179 m.	227 m.	273 m.	316 m.
Eau . .	8,55 cm.	10,41 cm.	12,04 cm.	14,28 cm.	17,59 cm.	20,63 cm.	26,25 cm.	31,50 cm	36.50 cm.
Fer . .	1,30 »	1,58 »	1,83 »	2,16 »	2,68 »	3,14 »	4,00 »	4.80 »	5,56 »
Plomb .	1,05 »	1,29 »	1,49 »	1,77 »	2,17 »	2,56 »	3,25 »	3,90 »	4,53 »

τ et p peuvent être négligés pour l'eau et l'air, mais non pour le fer ni surtout pour le plomb, auquel les résultats précédents ne peuvent s'appliquer si ce n'est à titre de très grossière approximation et pour de faibles valeurs de x.

On a pour le fer et le plomb le tableau des coefficients :

E	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,6	3	4	5
Fe σ	0,771	0,630	0,544	0,460	0,373	0,318	0,273	1,249	0,208	0,180
τ	0,090	0,014	0,006	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,009	0,017	0,025	0,042	0,058
μ	0,861	0,644	0,550	0,462	0,376	0,327	0,290	0,274	0,250	0,238
Pb σ		0,77	0,67	0,56	0,46	0,38		0,30	0,26	0,22
τ		0,95	0,46	0,22	0,10	0,06		0,03	0,02	0,01
p		0,00	0,00	0,00	0,01	0,04		0,11	0,18	0,25
μ		1,72	1,13	0,78	0,57	0,48		0,44	0,46	0,48

Expression analytique des résultats. — Il est commode de poser :

$$I = BI_1 = BI_0 e^{-\mu x}$$

où le facteur de multiplication B (le built-up factor des Américains) est une fonction de E_0 et σx.

Il est à noter que I est la somme arithmétique $I_{AV} + I_{AR}$ des énergies transportées par les photons qui se propagent en s'éloignant de la source, et par ceux qui sont diffusés vers l'arrière.

Il est intéressant pour des raisons qui apparaîtront plus loin d'envisager la différence de ces énergies $I' = I_{AV} - I_{AR} = I - 2I_{AR}$. A ce flux algébrique correspond un facteur de multiplication B′ un peu plus faible que B.

Les tableaux suivants voir page 32 donnent les valeurs de B et B′ en fonction de σx et permettent de tracer les courbes $B = f(\sigma x)$.

Si x est petit, on a : $I = I_0 e^{-\mu_a x}$ donc :

$$B = e^{(\mu - \mu_a)x} \approx 1 + (\mu - \mu_a)x = 1 + \frac{(\mu - \mu_a)}{\sigma} \times \sigma x.$$

Si μ est voisin de σ, on a sensiblement :

$$B = 1 + \frac{\sigma - \sigma_a}{\sigma} \sigma x = 1 + \frac{\sigma_d}{\sigma} \sigma x.$$

La courbe $B = f(\sigma x)$ a donc pour tangente si $x = 0$:

$$\text{tg}\ \alpha = \frac{\sigma_d}{\sigma}.$$

	σx	0	2,83	5,65	11,31	16,96
$E_0 = 1,5$	B	1	3,49	6,56	11,3	15,2
	B′	1	3,31	6,11	10,5	14,1
	σx	0	2,41	4,82	9,64	14,46
$E_0 = 2$	B	1	2,72	4,57	8,28	10,6
	B′	1	2,63	4,36	7,86	9,8
	σx	0	1,89	3,79	7,57	11,36
$E_0 = 3$	B	1	2,05	3,23	5,36	7,05
	B′	1	2,01	3,14	5,20	6,75
	σx	0	1,58	3,15	6,31	9,46
$E_0 = 4$	B	1	1,73	2,55	4,00	5,04
	B′	1	1,71	2,51	3,91	4,92
	σx	0	1,36	2,72	5,45	8,17
$E_0 = 5$	B	1	1,56	2,17	3,12	4,06
	B′	1	1,55	2,14	3,07	4,00

Ces valeurs sont données ci-dessous :

E	1,5	2	3	4	5
$\frac{\sigma_d}{\sigma}$	0,302	0,466	0,420	0,390	0,370

Dans le domaine considéré, on voit que B est une fonction approximativement linéaire de σx. Les calculs ne sont valables qu'à condition que σx ne soit pas trop grand (inférieur à 15 ou 20). Nous ne pouvons donc prévoir le comportement asymptotique de B si $x \to \infty$. On pourrait penser que l'on doit tendre vers un équilibre entre rayonnement primaire et rayonnement diffusé et donc que B doit tendre vers une limite. Mais il faut prendre garde que quelques-uns des rayons secondaires issus de l'effet Compton ont des énergies infinitésimalement plus faibles que l'énergie primaire et sont donnés sous de très petits

angles. Lorsque x croît, la proportion de ces rayons relativement aux rayons primaires croît indéfiniment [1]. Ainsi, si $x \to \infty$ $B \to \infty$.

Les valeurs de B données ci-dessus ne s'appliquent en principe que si $\mu = \sigma$. Mais en pratique, elles s'appliquent approximativement si σ est grand devant τ et p, mais il ne faut pas perdre de vue que, même si $\mu \neq \sigma$, c'est toujours à la fonction $B = f(\sigma x)$ et non à $B = f(\mu x)$ que s'appliquent les valeurs données ci-dessus.

En fait, si τ devient important, les valeurs de B données ci-contre sont trop fortes ; si p devient important, ces valeurs sont trop faibles, le rayonnement secondaire pouvant devenir plus pénétrant que le rayonnement primaire.

Nous avons jusqu'ici supposé un milieu indéfini homogène ; mais les calculs précédents s'appliquent encore si le milieu n'est pas homogène, mais présente la symétrie sphérique ; on a :

$$I = B\left(\int \sigma dx\right) I_0 e^{-\int \mu dx}.$$

Si en particulier on a un écran (de Z pas trop élevé) formé par un anneau sphérique d'épaisseur d, de coefficient d'absorption μ_1, situé à distance x de la source, on aura le coefficient de transmission de cet écran, relatif au milieu considéré :

$$I'/I = \frac{B(\sigma x + \mu_1 d)}{B(\sigma x + \mu d)} e^{-(\mu_1 - \mu)d}.$$

I' et I désignent les énergies qui traversent la surface sphérique de rayon $x + d$ avec et sans écran.

Dans le cas de l'air, μ est négligeable devant μ_1 et on peut écrire :

$$I'/I = \frac{B(\sigma x + \mu_1 d)}{B(\sigma x)} e^{-\mu_1 d}.$$

Si enfin x est petit, inférieur à 10 m. par exemple, on peut négliger l'absorption dans l'air et écrire :

$$I'/I = B(\mu_1 d) e^{-\mu_1 d}.$$

Ces expressions ne s'appliquent en principe qu'à des écrans formant un anneau sphérique complet autour de la source. Dans la pratique, elles sont encore valables, quoique donnant des valeurs un peu trop grandes, pour des écrans plans, normaux, au rayon vecteur, à condition que d soit petit devant x et devant les dimensions de l'écran.

Doses de rayonnement. Röntgens. — Les biologistes évaluent les doses de rayonnement en röntgens. Le röntgen est une unité de

(1) Bethe, Fano et Karr. Pénétration et diffusion des rayons X durs à travers des écrans épais. *Phys. Rev.*, 15 août 1949, 538.

dissipation d'énergie dans l'air. On peut le définir comme la dose de rayonnement en équilibre avec le milieu ambiant, dissipant par centimètre cube d'air $6{,}8.10^4$ Mev.

Dans les problèmes de protection, c'est la dose en röntgens plutôt que le flux d'énergie qu'il est important de connaître. Nous insisterons donc un peu longuement sur cette question.

Cherchons à évaluer la dose à distance x d'une source située dans l'air. Deux cas se présentent :

a) On néglige l'absorption et la diffusion du rayonnement à travers l'épaisseur x d'air qui sépare la source de l'observateur. Alors N_0 et E_0 indiquent le nombre et l'énergie des photons émis par la source. Le flux de photons par centimètre carré, à distance x, normalement au rayon vecteur, est $\frac{N_0}{4\pi x^2}$.

Le nombre de photons entrant en interaction par centimètre cube est μN_0 avec $\mu = \sigma + \tau + p$, σ, τ, p et μ désignant les coefficients relatifs à l'air. L'énergie dissipée par centimètre cube est égale à :

$$\frac{N_0E_0}{4\pi x^2}\left(p + \frac{\sigma\sigma_a}{\sigma} + \tau\right) = \frac{I_0\mu_a}{4\pi x^2}$$

avec $\mu_a = p + \tau + \sigma_a$ et on a la dose en röntgens :

$$R_1 = \frac{I_0\mu_a}{6{,}80.10^4 \times \pi x^2}.$$

Voici ci-dessous les valeurs de μ_a en fonction de l'énergie :

E_0	μ_a	E_0	μ_a	E_0	μ_a	E_0	μ_a
5	$2{,}10^{-5}$	2,3	$2{,}85.10^{-5}$	1,4	3,34	0,50	$3{,}83.10^{-5}$
4,5	2,11	2,2	2,90	1,3	3,41	0,45	3,82
4	2,24	2,1	2,95	1,2	3,47	0,40	3,81
3,5	2,39	2	2,99	1,1	3,53	0,35	3,77
3	2,56	1,9	3,05	1,0	3,60	0,30	3,71
2,7	2,67	1,8	3,10	0,9	3,66	0,15	3,45
2,6	2,71	1,7	3,16	0,8	3,72	0,10	3,30
2,5	2,76	1,6	3,22	0,7	3,77	0,075	3,30
2,4	2,80	1,5	3,28	0,6	3,82	0,050	5,20

b) *Cas général.* — Evaluons la quantité d'énergie dissipée dans un anneau sphérique de rayon x d'épaisseur dx.

Appelons I_{AV} l'énergie qui traverse la surface sphérique de rayon x en se propageant dans le sens des x croissants, I_{AR} l'énergie qui traverse cette surface dans le sens des x décroissants $-\frac{dI_{AV}}{dx}dx$ repré-

sente la fraction d'énergie I_{AV} dissipée sous forme d'ionisation dans l'anneau, plus la fraction réfléchie vers l'arrière sous forme radiative. L'énergie dissipée sous forme d'ionisation est donc égale à :

$$\delta I = -\frac{\alpha dI_{AV}}{dx} dx + \beta(I_{AR})dx \tag{1}$$

où α est un nombre plus petit que 1 et $\beta(I_{AR})$ une certaine fonction de I_{AR}. Le premier terme est la contribution de I_{AV} et le second la contribution de I_{AR}.

D'autre part, on a :

$$\frac{dI_{AR}}{dx} dx = (1-\alpha)\frac{dI_{AV}}{dx} dx + \beta(I_{AR})dx. \tag{2}$$

Le premier terme du second membre représente l'apparition de I_{AR} dans l'anneau. Ce terme est négatif comme $\frac{dI_{AV}}{dx}$, puisque l'énergie I_{AR} se propage dans le sens des x décroissants. Le second terme positif représente la dissipation de I_{AR} sous forme d'énergie cinétique électronique. On tire de cette expression :

$$\beta(I_{AR})dx = \frac{dI_{AR}}{dx} dx - (1-\alpha)\frac{dI_{AV}}{dx} dx \tag{3}$$

et en reportant dans (1) :

$$\delta i = \frac{dI_{AR}}{dx} dx - \frac{dI_{AV}}{dx} dx = -\frac{d(I_{AV} - I_{AR})}{dx} dx.$$

La dose de rayonnement en röntgens est égale à :

$$R = \frac{\delta i}{6{,}8.10^4 \times 4\pi x^2 dx} = -\frac{1}{6{,}8.10^4 \times 4\pi x^2} \frac{d(I_{AV} - I_{AR})}{dx}.$$

Mais : $$I_{AV} - I_{AR} = I_0 B' e^{-\mu x}$$

d'où :

$$R = \frac{I_0}{6{,}8.10^4} \frac{1}{4\pi x^2}\left(\mu B' - \frac{dB'}{dx}\right) e^{-\mu x} = \frac{I_0}{6{,}8.10^4} \frac{\mu}{4\pi x^2}\left(B' - \frac{dB'}{d(\mu x)}\right) e^{-\mu x}$$

mais dans le cas de l'air et entre 0,1 et 5 Mev, on a :

$$\mu = \sigma.$$

Donc :

$$R = \frac{I_0}{6{,}8.10^4} \frac{\sigma}{4\pi x^2}\left(B' - \frac{dB'}{d\sigma x}\right) e^{-\mu x} = R_1 \frac{\sigma}{\sigma_a}(B' - \operatorname{tg} \alpha')e^{-\mu x}.$$

α' désigne l'angle avec l'axe des x de la courbe $B' = f(\sigma x)$.

Si maintenant nous considérons un écran d'épaisseur d, de coefficient d'absorption μ_1, les mêmes considérations qu'au paragraphe précédent peuvent être développées.

On peut définir un coefficient de transmission en röntgens :

$$R'/R = \frac{(B' - \text{tg}\,\alpha')_{\sigma x + \sigma_1 d}}{(B' - \text{tg}\,\alpha')_{\sigma x}}\, e^{-\mu_1 d}$$

où R′ et R désignent respectivement les doses de rayonnement en un point donné avec et sans écran.

Si σx peut être considéré comme négligeable :

$$(B' - \text{tg}\,\alpha')_0 = 1 - \frac{\sigma_d}{\sigma} = \frac{\sigma_a}{\sigma}$$

d'où :

$$R'/R = \frac{\sigma}{\sigma_a}(B' - \text{tg}\,\alpha')_{\sigma_1 d}\, e^{-\mu_1 d} = A e^{-\mu_1 d}.$$

A est un coefficient analogue au coefficient de multiplication B, mais relatif à la dose de rayonnement et égal à $\frac{\sigma}{\sigma_a}(B' - \text{tg}\,\alpha')$. Si σd est petit, inférieur à 1 par exemple, on a : $B' \simeq B = e^{(\sigma - \sigma_a)d}$ et $A = e^{(\sigma - \sigma_a)d}$.

Comme nous l'avons déjà souligné, c'est ce coefficient A qu'il importe surtout de connaître au point de vue de la protection.

Le tableau suivant donne les valeurs de A en fonction de σx pour diverses énergies.

$E_0 = 1{,}5$	σd	0	2,83	5,65	11,31	16,96
	A	1	4,50	10,2	19,7	27,1
$E_0 = 2$	σx	1	2,41	4,82	9,64	14,46
	A	1	3,25	6,47	13,7	17,5
$E_0 = 3$	σx	0	1,89	3,79	7,57	11,36
	A	1	2,20	4,32	8,20	11,0
$E_0 = 4$	σx	0	1,58	3,15	6,31	9,46
	A	1	1,90	3,23	5,74	7,50
$E_0 = 5$	σx	0	1,36	2,72	5,45	8,17
	A	1	1,70	2,73	4,34	5,79

Voici un tableau donnant la valeur de $Ae^{-\sigma_1 d}$, c'est-à-dire le coefficient de transmission en röntgens des écrans situés à proximité de la source pour des valeurs de λ comprises entre 0 et 12. Ce tableau ne donne une valeur correcte du coefficient de transmission que si l'on peut poser $\mu_1 = \sigma_1$, c'est-à-dire négliger τ_1 et p_1 devant σ_1.

R′/R

0,5	1	E_0 / λ	1,5	2	3	4	5
		1	$6{,}10.10^{-1}$	$5{,}87.10^{-1}$	$5{,}60.10^{-1}$	$5{,}44.10^{-1}$	$5{,}33.10^{-1}$
		2	$3{,}70.10^{-1}$	3,44	3,14	2,96	2,84
		3	2,26	2,00	1,74	1,54	1,44
		4	1,21	$9{,}88\ 10^{-2}$	$8{,}42.10^{-2}$	$7{,}32.10^{-2}$	$6{,}40.10^{-2}$
		5	$5{,}86.10^{-2}$	4,58	3,77	3,23	2,76
		6	2,68	2,08	1,66	1,39	1,14
		7	1,16	$9{,}1.10^{-3}$	$6{,}96.10^{-3}$	$5{,}60.10^{-3}$	$4{,}73.10^{-3}$
		8	$4{,}86.10^{-3}$	3,82	2,88	2,24	1,91
		9	2,00	1,56	1,16	$8{,}86.10^{-4}$	$7{,}74.10^{-4}$
		10	$8{,}03.10^{-4}$	$6{,}26.10^{-4}$	$4{,}63.10^{-4}$	3,52	3,13
		11	3,20	2,45	1,80	1,39	1,24
		12	1,27	$9{,}58.10^{-5}$	$7{,}06.10^{-5}$	$5{,}40.10^{-5}$	$4{,}91.10^{-5}$

Si p_1 et τ_1, tout en restant petits devant σ_1, cessent d'être négligeables, il faut prendre pour coefficient de transmission $A(\sigma_1 d)e^{-\mu_1 d}$, c'est-à-dire multiplier les résultats précédents par $e^{-(p_1+\tau_1)d}$.

Cette approximation s'applique encore convenablement au fer, comme nous l'avons montré expérimentalement, mais doit conduire à des résultats trop faibles si Z devient grand.

Voici les valeurs de $Ae^{-\mu_1 d}$ dans le cas du fer pour des valeurs de λ comprises entre 1 et 12.

Fer R′/R.

E_0 / λ	1,5	2	3	4	5
0	1	1	1	1	1
1	$6{,}03.10^{-1}$	$6{,}73.10^{-1}$	$5{,}05.10^{-1}$	$4{,}44.10^{-1}$	$3{,}86.10^{-1}$
2	3,63	3,23	2,54	2,04	1,50
3	2,20	1,82	1,28	$8{,}37.10^{-2}$	$5{,}44.10^{-}$
4	1,17	$8{,}82.10^{-2}$	$5{,}57.10^{-2}$	3,25	1,74
5	$5{,}63.10^{-2}$	3,97	2,25	1,17	$5{,}44.10^{-3}$
6	2,55	1,75	$8{,}94.10^{-3}$	$4{,}01.10^{-3}$	1,63
7	1,10	$7{,}46.10^{-3}$	3,39	1,35	$4{,}87.10^{-4}$
8	$4{,}56.10^{-3}$	3,04	1,26	$4{,}43.10^{-4}$	1,42
9	1,86	1,21	$4{,}59.10^{-4}$	1,43	$4{,}17.10^{-5}$
10	$7{,}41.10^{-4}$	$4{,}71.10^{-4}$	1,65	$4{,}64.10^{-5}$	1,22
11	2,93	1,79	$5{,}80.10^{-5}$	1,49	$3{,}48.10^{-6}$
12	1,15	$6{,}8.10^{-5}$	2,05	$4{,}74.10^{-6}$	$9{,}97.10^{-7}$

Cas de la raie principale du thorium C″. — Cette raie a une énergie égale à 2,62 Mev, soit $Y/2 = 2{,}57$. Nous allons exposer les résultats numériques complets relatifs à une source monochroma-

tique de 2,62 Mev plongée dans l'eau, à titre d'exemple et parce que les résultats nous serviront ultérieurement à une vérification expérimentale. Pour $r < 50$ cm., nous avons utilisé la méthode de calcul simplifiée. Nous avons également calculé $I = I_0 e^{-\mu_a x}$ afin de voir jusqu'à quelle distance cette formule s'appliquait.

x	50 cm.	80 cm.	100 cm.	120 cm.	150 cm.	200 cm.
N_1/N_0	1,24.10^{-1}	3,53 10^{-2}	1,53.10^{-2}	6,64.10^{-3}	1,90.10^{-3}	2,35.10^{-4}
N_2/N_0	1,15	4,22	2,08	10,2	3,15	4,51
N_3/N_0	1,01	4,66	2,41	11,9	3,91	5,82
N_4/N_0	0,78	3,96	2,16	11,1	3,77	5,84
N_5/N_0	0,56	3,22	1,78	9,23	3,18	5,16
N_6/N_0	0,40	2,55	1,40	7,38	2,61	4,24
N_7/N_0	0,27	1,81	1,03	5,45	1,92	3,30

x	1 cm.	2 cm.	5 cm.	10 cm.	20 cm.	50 cm.
I_1/I_0	9,58.10^{-1}	9,20.10^{-1}	8,12.10^{-1}	6,58.10^{-1}	4,34.10^{-1}	1,24.10^{-1}
I_2/I_0	0,18	0,33	0,70	1,06	1,25	0,72
I_3/I_6		0,01	0,06	0,17	0,355	0,37
I_4/I_0				0,03	0,105	0,20
I_5/I_0					0,103	0,11
I_6/I_0						0,06
I_7/I_0						0,03
Δ			0,01	0,02	0,08	0,05
I/I_0	0,976	0,954	0,889	0,786	0,617	0,278
$e^{-\mu_a x}$	0,976	0,954	0,889	0,790	0,623	0,308

x	80 cm.	100 cm.	120 cm.	150 cm.	200 cm.
I_1/I_0	5,53.10^{-2}	1,53.10^{-2}	6,64.10^{-3}	1,90.10^{-3}	2,35.10^{-4}
I_2/I_0	2,86	1,44	7,12	2,21	3,19
I_3/I_0	1,83	0,98	4,94	1,68	2,62
I_4/I_0	1,11	0,62	3,21	1,13	1,86
I_5/I_0	0,69	0,39	2,05	0,73	1,24
I_6/I_0	0,42	0,24	1,29	0,47	0,81
I_7/I_0	0,25	0,14	0,81	0,29	0,51
Δ	0,39	0,26	1,20	0,47	0,87
I/I_0	0,111	0,056	0,0273	0,0089	0,00135
$e^{-\mu_a x}$	0,152	0,095	0,059	0,029	0,009

On voit que l'expression très simple $I = I_0 e^{-\mu_a x}$ donne des résultats absolument en concordance avec un calcul plus élaboré pour x inférieur à 10 cm. d'eau, et approché pour x inférieur à 50 cm. Au delà, les résultats obtenus deviennent beaucoup trop élevés.

Les énergies moyennes des divers ordres de photons sont données ci-dessous en $\frac{h\nu}{2mc^2}$.

x	5 cm.	10 cm.	20 cm.	50 cm.	80 cm.	100 cm.	120 cm.	150 cm.	200 cm.
E_1	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57
E_2	1,20	1,28	1,40	1,62	1,74	1,78	1,79	1,81	1,82
E_3	0,65	0,70	0,78	0,94	1,02	1,05	1,07	1,10	1,16
E_4			0,53	0,65	0,72	0,74	0,75	0,77	0,82
E_5			0,40	0,50	0,55	0,56	0,57	0,58	0,62
E_6				0,39	0,92	0,44	0,45	0,46	0,49
E_7				0,33	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40

Enfin, les chiffres suivants sont relatifs à l'énergie diffusée dans le sens des x décroissants :

x	50 cm.	80 cm.	100 cm.	120 cm.	150 cm.	200 cm.
I''_2/I_0	$3,8.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$6,3.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$7,6.10^{-6}$	$9,4.10^{-7}$
I''_3/I_0	$6,3.10^{-4}$	2,3	11,5	5,4	16,5	23,6
I''_4/I_0	6,7	3,0	15,5	7,5	25,5	36,2
I''_5/I_0	5,8	2,8	15,5	7,7	25,7	40,2
I''_6/I_0	4,2	2,5	13,5	6,6	24,1	38,0
I''_7/I_0	3,0	1,8	10,6	5,5	20,2	31,6
I''_8/I_0	1,8	1,3	7,3	4,1	15,0	24,5
Δ	2,7	2,6	17,0	11,0	45,0	80,0
I''/I_0	$3,4.10^{-3}$	$1,6.10^{-3}$	$9,1.10^{-4}$	$5,0.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	$2,8.10^{-5}$
I''/I	1,2 o/o	1,5 o/o	1,6 o/o	1,8 o/o	1,9 o/o	2,1 o/o

x	50 cm.	80 cm.	100 cm.	120 cm.	150 cm.	200 cm.
$\overline{E''_2}$	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31
$\overline{E''_3}$	0,28	0,29	0,295	0,295	0,295	0,295
$\overline{E''_4}$	0,25	0,26	0,26	0,26	0,265	0,265
$\overline{E''_5}$	0,225	0,23	0,235	0,235	0,235	0,24
$\overline{E''_6}$	0,20	0,21	0,21	0,215	0,215	0,22
$\overline{E''_7}$	0,18	0,185	0,19	0,195	0,195	0,20
$\overline{E''_8}$	0,155	0,17	0,175	0,175	0,18	0,18

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Première section.

Lorsque r est petit, il est certain que les résultats théoriques ci-dessus donnent une bonne approximation ; mais, par suite des erreurs introduites par les hypothèses simplificatrices, il n'est pas exclu *a priori* qu'apparaissent d'importants écarts lorsque r devient grand. Une étude expérimentale est donc nécessaire.

1. Etude du flux total d'énergie. — 1° Milieu absorbant. — Nous avons utilisé l'eau. C'est un milieu léger typique et dont les avantages sont évidents : commodités de manipulation, homogénéité, composition bien déterminée et utilisation possible en grandes masses. Les expériences ont été faites dans une cuve de 1 m. × 1 m. × 3 m., la source radioactive et le détecteur étant disposés dans un plan horizontal et à 50 cm. des parois et de la surface. Il peut sembler que, surtout pour des distances de l'ordre de 2 m., ces conditions soient assez éloignées de celles d'un milieu indéfini. Mais le détail des calculs numériques pour les photons secondaires nous a montré que la plupart des photons diffusés le sont de portions de matières voisines de l'axe source-détecteur. De plus, des expériences préliminaires ont été faites avec une cuve sensiblement plus étroite, puisque source et détecteur n'étaient éloignés des parois latérales que de 20 cm. ; or, aux erreurs expérimentales près, les mêmes résultats ont été trouvés dans l'une et l'autre cuve. Nous pourrons donc admettre, à très peu de chose près, que les résultats sont valables pour un milieu indéfini.

2° Source émettrice de rayons γ. — Nous souhaitions, pour des raisons qui apparaîtront au cours de l'exposé, utiliser des rayons d'une énergie au moins égale à 2 Mev. Faute de disposer de radioéléments artificiels appropriés, nous avons utilisé du radio-thorium. Ce radioélément a une période de 1,9 an ; il se met rapidement en équilibre avec ses descendants, et donne lieu à la formation d'un plomb en suivant la filiation suivante :

$$\mathrm{R\ Th}^{90} \underset{\alpha}{\rightarrow} \mathrm{Th\ X}^{88} \underset{\alpha}{\rightarrow} \mathrm{Tn}^{86} \underset{\alpha}{\rightarrow} \mathrm{Th\ A}^{84} \underset{\alpha}{\rightarrow} \mathrm{Th\ B}^{82} \underset{\beta}{\rightarrow} \mathrm{Th\ C} \begin{array}{l} \overset{\beta}{\nearrow} \mathrm{Th\ C'}^{84} \overset{\alpha}{\searrow} \\ \qquad\qquad\qquad \mathrm{Th\ D}^{82} \\ \underset{\alpha}{\searrow} \mathrm{Th\ C''}^{81} \underset{\beta}{\nearrow} \end{array}$$

(Th D : Plomb stable).

Les éléments en filiation α ne donnent lieu qu'à un rayonnement γ, très peu intense et mou (moins de 0,1 Mev). Les thorium B et C donnent un rayonnement γ complexe dont l'énergie moyenne est de l'ordre de 0,5 Mev. Enfin, le thorium C'' donne naissance à 1 photon de 2,62 Mev par désintégration, et à un photon de 0,58 Mev. Par suite du rapport d'embranchement, il faut compter 0,35 de chacun de ces photons par désintégration de R Th.

Avec un compteur Geiger-Muller usuel à rayons γ, van Droste a trouvé que 70,5 o/o des coups enregistrés étaient dus au rayonnement de 2,62 Mev, le reste étant dû au rayonnement complexe plus mou. Ce résultat est valable pour le Th B, mais peut s'appliquer en première approximation au R Th ; nous verrons d'ailleurs plus loin comment parer à cette difficulté.

Dans l'eau, le rayonnement complexe relativement mou est beaucoup plus rapidement absorbé que le rayonnement de 2,6 Mev. Un calcul grossier montre qu'à 50 cm., l'énergie imputable au rayonnement complexe autre que celui de 2,62 Mev n'est plus que de 6 o/o environ du rayonnement total. A 80 cm., cette énergie n'est plus que de l'ordre de 2 o/o et, au delà, nous la supposerons négligeable. On est donc ramené à un rayonnement monochromatique de 2,62 Mev. Le rayonnement mou complexe étant imparfaitement connu ne se prête pas à des prévisions théoriques précises. Aussi en est-il de même du rayonnement total lorsque la contribution de ce rayonnement mou cesse d'être faible, disons au-dessous de 50 cm. ; mais lorsque la distance devient inférieure à 50 cm., l'approximation du calcul théorique peut être considérée comme satisfaisante (quelques o/o d'écart au plus) et la vérification expérimentale sans grand intérêt.

Nous avons utilisé deux sources différentes d'intensités respectivement égales à 1 et 20 millicuries environ. Le radio-thorium était contenu dans un tube de verre mince, lui-même enfermé dans un tube d'aluminium dont les parois avaient 3 mm. d'épaisseur et dont le diamètre total était de 10 mm. Une telle paroi est à peu près équivalente à 7 mm. d'eau, et équivaut par conséquent à introduire une épaisseur d'eau supplémentaire de 2 mm. C'est là une correction minime que nous avons négligée.

Précisons enfin qu'il est inutile de connaître l'intensité des sources avec une grande précision. En effet, l'efficacité du détecteur étant établie à partir de ces mêmes sources, une erreur sur l'intensité introduit une erreur sur l'efficacité. Mais, étant donné que c'est cette même efficacité qui nous servira à prévoir le nombre d'impulsions enregistrées par le détecteur, on voit qu'il n'y a aucune erreur sur le résultat calculé.

3° Détecteur. — On a utilisé un compteur Geiger-Muller à parois minces de magnésium, d'un type fabriqué en série au Commissariat de l'Energie Atomique.

Ce compteur a été entouré d'une paroi de cuivre de 1,5 mm. d'épaisseur. Le diamètre total du cylindre de cuivre était de 25 mm.

La paroi de cuivre a pour objet d'arrêter les électrons Compton venant de l'eau, d'obtenir une efficience convenable aux rayons γ et de former une cloison étanche protégeant de l'eau le compteur et ses issues anodiques. A cet effet, l'enveloppe de cuivre était prolongée par un tube métallique conduisant hors de l'eau le fil anodique.

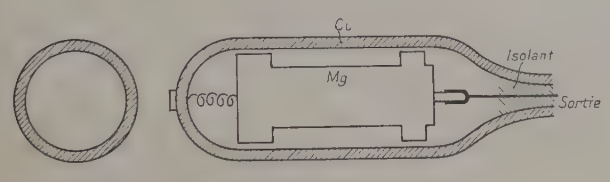


Fig. 6.

L'énergie maximum des électrons pour un rayonnement de 2,6 Mev est d'environ 2,4 Mev. Or, le parcours des électrons pour $E > 0{,}5$ Mev est à peu près fonction linéaire de l'énergie. Madgwick a donné pour le parcours des électrons la relation : $R\ g./cm^2 = 0{,}487\ E\ Mev - 0{,}107$.

Selon Varder : $R\ g./cm^2 = 0{,}487\ E\ Mev - 0{,}067$.

Ces formules concernent l'aluminium. Mais, en première approximation, les parcours en grammes par centimètre carré sont indépendants de la nature des écrans (en réalité, les écrans de Z élevé sont légèrement plus absorbants). Pour $E = 2{,}4$ Mev, on trouve ainsi : $R = 1{,}230\ g./cm^2$ par la première formule, $R = 1{,}101\ g./cm^2$ par la deuxième formule. La densité du cuivre étant égale à 8,65, notre paroi correspond à $1{,}297\ g/cm^2$. Cette épaisseur est certainement un peu supérieure au parcours maximum des électrons et on réalise ainsi sensiblement les conditions maximum d'efficience.

4° Evaluation de la distance source-compteurs. — Il ne faut pas prendre la distance de la source S à l'axe du compteur. Une telle évaluation serait correcte si les dimensions du compteur étaient négligeables vis-à-vis de la distance *d* de la source ou si le rayonnement était isotrope.

Dans un milieu assez dense comme l'eau, un diamètre de 25 mm. ne peut être considéré comme négligeable et, de plus, le rayonnement, tout en étant en principe réparti dans toutes les directions de l'espace par suite de la diffusion, concentre pratiquement la presque totalité de son énergie dans un angle solide petit centré sur S. Nous

sommes donc pratiquement ramenés à un cas très voisin de celui où on a un faisceau de rayons parallèles.

Supposons donc un tel faisceau tombant sur un cylindre d'axe Ox, suivant la direction zO perpendiculaire au plan xOy. La surface active du compteur S est la section rectangulaire du compteur par le plan xOy. Et le flux d'énergie à travers un élément de surface active dS a pour expression : $I = f(z)dS$. Ici : $dS = 1\,dy$, 1 désignant la longueur active des compteurs. $I = 1 \times f(z) \times dy = \varphi(z)dy$.

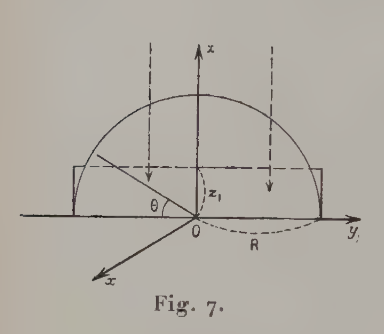


Fig. 7.

Soit un plan parallèle à xOy, à distance z_1, et soit sur ce plan un rectangle de longueur 1, de largeur 2R, projection orthogonale de la section du compteur par xOy. Le flux d'énergie à travers ce rectangle est : $I = \varphi(z_1) \times 2R$. A travers le demi-cylindre, on a :

$$I = \int_{-R}^{+R} \varphi(z)dy$$

et tout se passe comme si la surface active du compteur était le rectangle à distance z_1 de l'axe, si :

$$2R\varphi(z_1) = \int_{-R}^{+R} \varphi(z)dy.$$

Substituons à $\varphi(z)$ une expression approchée de la forme : $a + bz$, ce qui revient à substituer à l'arc de courbe représentant $\varphi(z)$ sa corde. Cette approximation est légitime parce que R n'est pas très grand. Il vient :

$$2R(a + bz_1) = \int_{-R}^{+R} (a + bz)dy$$

et :

$$z_1 = \frac{1}{2R} \int_{-R}^{+R} z dy = \frac{\pi R}{4}.$$

Ici : R = 12,5 mm., $z_1 = 1$ cm.

Nous adopterons donc comme distance en centimètres : $r = d - 1$, où d = distance source-axe compteur.

5° Efficacité du compteur. — a) *Courbe d'efficacité.* — Il est admis que les compteurs à parois épaisses et de Z moyen, notamment les compteurs à parois de laiton ou de cuivre, ont une efficacité proportionnelle à 10 o/o près à l'énergie des photons, pour 0,2 Mev $< E <$ 3 Mev.

Toutefois, afin d'obtenir une meilleure précision, nous avons pris

pour base la courbe d'efficacité ε_1, obtenue par MM. Faust et Johnson (1), pour un compteur à parois de cuivre de 0,8 mm. Une telle paroi correspond à une efficacité optima pour E = 2 Mev, ainsi qu'en témoigne l'infléchissement de la courbe, au voisinage de cette valeur de E. Pour transposer cette courbe au cas où l'épaisseur de cuivre est de 1,5 mm., il suffit, pour les valeurs de E inférieures à 2 Mev, de multiplier ε_1 par le coefficient de transmission α en énergie d'un écran de cuivre de 0,7 mm. On aura : $\varepsilon_2 = \alpha\varepsilon_1$. Pour un écran mince, on peut prendre $\alpha = e^{-\mu_a d}$.

Le calcul n'est plus valable pour $E > 2$ Mev. Mais on remarquera que la courbe est, dans cette région, sensiblement une droite jusqu'au point où est atteinte l'efficacité optima. On peut se contenter, entre 2 et 2,6 Mev, de prolonger cette ligne droite. Cela conduit à : $(\varepsilon_2)_{2,62} = 1,55$ o/o. Ce chiffre est beaucoup plus élevé que celui que nous avons trouvé, ce qui est naturel puisque notre compteur comporte un anneau d'air inactif entre la paroi de cuivre et la paroi proprement dite du compteur.

Pour obtenir l'efficacité ε de notre compteur, nous multiplierons ε_2 par le rapport $\frac{(\varepsilon)_{2,62}}{1,55}$. Pour $(\varepsilon)_{2,62} = 1,10$ o/o, cela nous donne le tableau suivant :

E en Y/2 (~ Mev)	ε
2,57	1,10 o/o
2	0,84
1,4	0,57
1	0,394
0,8	0,297
0,6	0,207
0,4	0,13
0,21	0,085
0,15	0,084
0,12	0,083
0,09	0,103
0,06	0

Nous avons adopté cette courbe comme courbe de référence. Tous les résultats obtenus à partir d'elle sont valables à condition de les multiplier par $\frac{(\varepsilon)_{2,62}}{1,10} \times 10^2$. On voit que l'efficacité, après avoir passé par un minimum au voisinage de 0,12 Mev, croît puis s'effondre très rapidement pour $E < 0,09$ Mev, par suite de l'intervention de l'effet photoélectrique dans la paroi de cuivre du compteur.

(1) *Physical Review*, 1er février 1949, 467.

Le compteur n'enregistre donc la totalité du rayonnement qu'à la condition que la proportion de photons d'énergies inférieures à 0,09 Mev soit négligeable. C'est une des raisons qui nous ont conduit à l'étude d'un rayonnement dont l'énergie primaire soit assez élevée.

b) *Détermination de* $(\varepsilon)_{2,62}$. — On peut songer à évaluer cette efficacité, dans l'air, avec les sources de radio-thorium et en attribuant avec van Droste 70,5 o/o des impulsions à la raie de 2,62 Mev. Mais certaines difficultés se présentent; en premier lieu le coefficient de van Droste est relatif au thorium B ; il est certain que le rayonnement γ mou des éléments en filiation α abaisse ce coefficient. De plus, il est très difficile d'éviter dans l'air la diffusion des parois et objets voisins, d'où un nouvel abaissement apparent du coefficient. Nous avons donc préféré opérer de la façon suivante : au moyen du tableau théorique établi à la fin de la première partie de ce travail et de la courbe d'efficience, nous sommes en mesure de calculer au facteur $\frac{(\varepsilon)_{2,62} \cdot 10^2}{1,10}$ près le nombre d'impulsions que doit enregistrer le compteur. Effectuons ce calcul pour $r = 50$ cm. ; à cette distance, on doit avoir *a priori* un bon accord entre le calcul et l'expérience, car le flux des photons primaires et secondaires exactement calculé est prépondérant, et le coefficient de transmission est encore élevé ($I/I_0 = 0,278$). D'autre part, à travers 50 cm. d'eau, le rayonnement mou des émetteurs α est entièrement éliminé et le rayonnement complexe du thorium B considérablement affaibli par rapport à la raie principale de 2,62 Mev. Un calcul approximatif montre que la contribution de ce rayonnement, si elle est de 30,5 o/o à l'origine, n'est plus que de 6 à 8 o/o. Ainsi, une erreur relative de 20 o/o dans l'évaluation du rayonnement complexe ne conduit qu'à 1 o/o d'écart sur l'évaluation du rayonnement total. Il n'y a donc plus lieu pratiquement de se préoccuper de l'exactitude du coefficient de van Droste. Au nombre d'impulsions calculé pour le rayonnement de 2,62 Mev, nous ajoutons donc 6 o/o pour tenir compte du rayonnement complexe et nous pouvons obtenir une évaluation de $(\varepsilon)_{2,62}$ en identifiant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques.

Avec une surface active évaluée à 9 cm², nous avons trouvé $(\varepsilon)_{2,62} = 0,98$ o/o. L'évaluation de la surface active a été effectuée assez arbitrairement et sans précision aucune, en multipliant la longueur active du compteur par le diamètre total compteur et cylindre de cuivre. Mais cela est sans importance, car dans les mesures faites avec le compteur, pour évaluer le flux de rayonnement, la surface S apparaît à la fois au numérateur et au dénominateur d'une même fraction. L'efficacité mesurée à partir d'un nombre d'impulsions donné est un effet inversement proportionnel à S. Mais le nombre de coups ultérieurement enregistrés sera à la fois proportionnel à S et à l'efficience.

En opérant dans l'air, nous avons trouvé que l'efficacité précédemment déterminée correspondait à une contribution de 64 o/o environ de rayonnement de 2,62 Mev. Résultat plus faible que 70,5 o/o comme nous l'avions prévu et dans une proportion en accord raisonnable avec les ordres de grandeur que l'on pouvait prévoir.

6° Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. — Tous les résultats suivants théoriques ou expérimentaux sont ramenés par réduction convenable à une source de 1 millicurie et à une efficience $\varepsilon_{2,62} = 1,10$ o/o.

S'il n'y avait aucune absorption, le flux des photons par seconde à travers les 9 cm² de la surface active du compteur serait :

$$\rho_0 = \frac{3,7.10^7 \times 0,35 \times 9}{4\pi r^2} = \frac{9,279.10^6}{r^2} .$$

Si, par surcroît, l'efficience du compteur était égale à l'unité, ρ_0 représenterait le nombre de coups par seconde.

En réalité, chaque ordre de photons donne lieu à un nombre ρ_n ... de coups égal à :

$$\rho_n = \rho_0 \times \varepsilon_n \times N_n/N_0 .$$

Le tableau ci-dessous résume le calcul. ρ représente le nombre de coups par seconde.

r en cm.	50	80	100	120	150	200
ρ_0	3 712	1 450	927,9	644	412,4	232
ρ_1	5,06	0,563	0,156	$4,70.10^{-2}$	$8,61.10^{-3}$	$0,599.10^{-3}$
ρ_2	2,86	0,440	0,143	4,89	9,81	0,795
ρ_3	1,35	0,277	0,091	3,22	6,93	0,621
ρ_4	0,68	0,152	0,054	1,97	4,43	0,413
ρ_5	0,35	0,089	0,031	1,16	2,62	0,263
ρ_6	0,19	0,054	0,019	0,71	1,67	0,162
ρ_7	0,11	0,031	0,011	0,44	0,99	0,100
Δ	0,20	0,057	0,020	0,77	1,80	0,200
ρ	10,80	1,66	0,525	0,178	0,0368	$3,15.10^{-3}$
Rayonnement complexe	0,60					
	11,40					

Voici enfin le tableau comparatif des résultats théoriques et des résultats expérimentaux :

r en cm.	Coupes seconde calculées	Trouvés
50	11,40	11,40 ± 2 o/o
60	5,80	5,92 ± »
70	3,10	3,21 ± »
80	1,66	1,67 ± »
90	$9,15.10^{-1}$	$9,04.10^{-1}$ ± 2 o/o
100	$5,25\ 10^{-1}$	5,09 ± »
110	3,05	2,95 ± »
120	1,78	1,72 ± »
130	1,03	1,03 ± »
140	$6,10.10^{-2}$	$6,06.10^{-2}$ ± 2 o/o
150	3,72	3,67 ± 2 »
160	2,30	2,19 ± 4 »
170	1,40	1,32 ± 4 »
180	$8,20.10^{-3}$	$7,85.10^{-3}$ ± 4 »
190	5,05	5,16 ± 10 »
200	3,05	2,85 ± 12 »

Au-delà de 2 m., les chiffres expérimentaux deviennent très imprécis parce qu'on mesure des quantités inférieures au mouvement propre.

L'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux n'est que de quelques o/o ; ce qui est plus satisfaisant que nous ne nous y attendions, étant données les approximations faites et si on considère que le nombre de coups mesurés varie dans le rapport de 1 à 4000 et le coefficient de transmission en énergie dans le rapport de 1 à 200.

Critique des résultats précédents. — Il convient de signaler une difficulté sur laquelle nous avons passé. Les flux d'énergies et de photons que nous avons calculés sont relatifs à une surface. Il faudrait donc, pour la validité de tout ce qui précède, que la surface active du compteur se présentât comme une surface plane toujours normale à l'axe source-compteur.

Or, le compteur présente une symétrie cylindrique et même, étant donné que sa longueur n'est pas beaucoup plus grande que son diamètre, une symétrie intermédiaire entre la symétrie cylindrique et sphérique. Si on avait une symétrie parfaitement sphérique et un rayonnement isotrope, un calcul facile montre que le nombre des coups enregistrés serait deux fois le nombre de coups enregistrés dans le cas de la symétrie plane. Et pour être comparables aux résultats calculés par la méthode ci-dessus, les résultats expérimentaux

devraient être divisés par 2. Mais le compteur n'a pas une symétrie tout à fait sphérique et, dans le cas d'un rayonnement isotrope, le facteur 2 serait réduit à 1,8 environ. De plus et surtout, dans le cas présent, le rayonnement est bien loin d'être isotrope. Nous verrons plus loin qu'aux distances étudiées, le rayonnement issu de l'angle solide 2π arrière est de l'ordre de 1 à 2 o/o seulement du rayonnement total. Ceci illustre le fait que, dans le cas d'un rayonnement primaire assez énergique, et aux distances envisagées, l'énergie est concentrée dans un très petit angle solide centré sur l'axe source-compteur. La correction qu'il faudrait apporter est donc faible. Enfin, la façon dont nous avons établi l'efficacité compense exactement l'erreur commise pour r voisin de 50 cm. et en grande partie pour les distances de l'ordre de 2 m. Ainsi, l'erreur commise ne saurait dépasser quelques o/o.

Si toutefois, le rayonnement primaire était de faible énergie, la répartition de l'énergie serait plus étalée dans l'espace, et les erreurs pourraient cesser d'être négligeables. Ceci est une des principales raisons qui nous ont conduit à étudier un rayonnement relativement énergique, car la correction à apporter est difficile à évaluer avec précision.

Il est intéressant de remarquer que le compteur se comporte à peu près comme une chambre d'ionisation et mesure une quantité plutôt proportionnelle à $\frac{dI}{dr}$ qu'à I.

Deuxième section.

Vérification du spectre. — Afin d'obtenir une vérification approximative de l'exactitude du spectre calculé, nous avons procédé à une série de mesures dans les mêmes conditions que précédemment, mais en disposant autour du compteur des écrans de plomb cylindriques d'épaisseurs diverses. Les épaisseurs choisies ont été 3 mm., 5 mm., 10 mm. et 20 mm.

1. Calcul du coefficient de transmission des écrans. — On peut définir le coefficient de transmission d'un écran comme le rapport $\alpha = I/I_0$ du flux d'énergie incident et transmis.

Si on a des photons monoénergétiques et des écrans assez minces, on a pratiquement $\alpha = I/I_0 = n/n_0$; n_i désigne le nombre d'impulsions observées à partir du compteur. Dans le cas d'écrans épais, cette relation n'est valable qu'à 10 o/o près environ par suite de la linéarité approximative de la courbe d'efficience du compteur ; mais pour des écrans minces, l'étalement du spectre de diffusion étant faible, cette relation est beaucoup plus approchée.

Posons $n/n_0 = \beta$. C'est β que l'on détermine expérimentalement, et dans le cas d'un rayonnement monoénergétique, on peut poser $\beta = \alpha$.

Supposons maintenant un spectre de raies. A la i^e raie correspondent un flux d'énergie incident $(I_i)_0$ et un flux d'énergie transmis I_i, et on compte respectivement n_i et $(n_i)_0$ coups.

$$\frac{n_i}{(n_i)_0} = \frac{I_i}{(I_i)_0} = \alpha_i \qquad \text{et} \qquad n = \alpha_i (n_i)_0.$$

Soit ν et ν_0 le nombre total de coups observés après et avant interposition de l'écran. On a :

$$\beta = \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{\Sigma n_i}{\Sigma (n_i)_0} = \frac{\Sigma \alpha_i (n_i)_0}{\Sigma (n_i)_0}.$$

En assimilant le spectre continu de diffusion au spectre de raies des énergies moyennes, il est possible, à partir de la formule précédente et des tableaux donnés plus haut, de prévoir approximativement la valeur de β. On est certain d'obtenir ainsi une meilleure approximation qu'en considérant l'énergie moyenne globale du rayonnement, car le spectre de chacun des ordres de photons est moins étalé que le spectre global du rayonnement.

Il faut, avant de calculer β, calculer la valeur de α en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Comme nous utilisons des écrans assez minces, nous pouvons poser :

$$\alpha = e^{-\mu_a d},$$

d désignant l'épaisseur de l'écran.

Il y aurait lieu de prévoir deux corrections : la première est due au fait que, par suite de sa forme cylindrique, l'écran a une épaisseur moyenne un peu supérieure à la différence e des rayons ; la seconde est une correction d'obliquité due à la répartition dans l'espace du rayonnement. Mais ces corrections sont compliquées, difficiles à évaluer avec précision et, dans le cas des écrans les plus minces, très faibles. Nous les négligerons. Mais, dans le cas d'écrans un peu épais, de l'écran de 2 cm. par exemple, on peut s'attendre à ce que ces erreurs cessent d'être négligeables, d'autant qu'elles jouent toutes dans le même sens.

2. Evaluation de la distance source-écran. — Le début du raisonnement est identique à celui que nous avons fait pour évaluer la distance source-compteur. On avait trouvé, pour valeur de la quantité z, à retrancher à la distance source-axe du compteur :

$$z_1 = \frac{1}{2R} \int_{-R}^{+R} z\,dy.$$

Cette expression s'applique encore au cas présent, mais ici z désigne l'ordonnée, non plus de la section du compteur, par le plan zOy, mais l'ordonnée de la section de l'écran. Donc :

$$z_1 = \frac{1}{2R} \text{ Surf. } \widehat{ACEDB}.$$

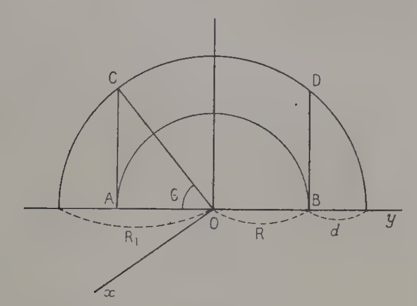


Fig. 8.

L'évaluation de la surface de ce segment de cercle n'offre aucune difficulté. Si nous désignons par R le rayon du compteur, et par $R_1 = R + d$ le rayon de l'écran, on trouve :

$$\text{Surf. } \widehat{ACEDB} = \pi R_1^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{\theta}{\pi}\right) + R\sqrt{R_1^2 - R^2}.$$

D'où :

$$z_1 = \frac{\pi R_1^2}{2R_1}\left(\frac{1}{2} - \frac{\theta}{\pi}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{R_1^2 - R^2}$$

avec : $\theta = \arc\cos \frac{R}{R_1}$.

z_1 diffère évidemment peu de R_1.

On trouve :

pour $d = 3$ mm. : $z_1 = 13{,}6$ mm. ~ 14 mm.
$d = 5$ mm. : $z_1 = 15{,}8$ mm. ~ 16 mm.
$d = 10$ mm. : $z_1 = 21{,}3$ mm. ~ 21 mm.
$d = 20$ mm. : $z_1 = 31{,}6$ mm. ~ 32 mm.

3. Comparaison des résultats expérimentaux et des résultats théoriques. — Le coefficient β expérimental résulte du rapport de deux chiffres, les chiffres de comptage avec et sans écran ; les deux erreurs expérimentales s'ajoutent. Aussi ne peut-on opérer à plus de 1,50 m. si l'on veut avoir une précision raisonnable. De même, nous ne descendrons pas au-dessous de 0,80 m., de manière à ne pas avoir à tenir compte du rayonnement complexe et pour éviter certaines difficultés géométriques dues aux dimensions assez grandes de l'ensemble comp-

teur-écran. A 0,80 m. le rayonnement complexe résiduel, très amolli par la diffusion, peut être considéré comme totalement absorbé par les écrans et, pour tenir compte de ce fait, nous retrancherons 2 o/o aux résultats calculés théoriquement.

Nous donnons ci-dessous le tableau comparatif des valeurs de β pour les divers écrans.

r en cm.	Ecran de 3 mm.		Ecran de 5 mm.	
	β calculé	β mesuré	β calculé	β mesuré
150	0,826	0,824	0,746	0,749
120	0,831	0,830	0,750	0,756
100	0,836	0,817	0,754	0,756
80	0,821	0,805	0,74[illegible]	0,736

r en cm.	Ecran de 10 mm.		Ecran de 20 mm.	
	β calculé	β mesuré	β calculé	β mesuré
150	0,586	0,573	0,387	0,343
120	0,595	0,588	0,395	0,350
100	0,603	0,583	0,404	0,355
80	0,598	0,580	0,403	0,334

En principe, les valeurs expérimentales de β sont approchées à 3 o/o près. Il semble cependant que la précision ait été en pratique plus élevée.

Les valeurs calculées et mesurées coïncident à moins de 2 o/o près pour les écrans de 3 et 5 mm. Les β mesurés sont un peu plus faibles que les β calculés pour l'écran de 10 mm. et notablement plus faibles pour l'écran de 20 mm. Cet écart est normal, parce que la valeur $\alpha = e^{\mu_a d}$ adoptée pour le calcul devient trop élevée lorsque s'accroît l'épaisseur, et que les corrections plus haut signalées et dont nous n'avons pas tenu compte cessent d'être négligeables pour des écrans un peu épais.

On remarquera que β décroît au delà de 100 cm., par suite de l'amollissement du rayonnement. Cette décroissance est lente car le spectre évolue lentement.

En effet, la plus grande prépondérance des photons d'ordre supérieur de plus en plus mous est partiellement compensée par l'augmentation progressive de l'énergie moyenne de chacun des ordres de photons.

Au-dessous de 100 cm., β décroît par suite de la présence du rayonnement complexe résiduel très amolli par la diffusion, et donc extrêmement absorbé par les écrans.

Cette évolution de β, quoique marquée partiellement par les écarts expérimentaux, apparaît cependant nettement dans les chiffres mesurés. La présence d'un maximum au voisinage de 1 m. confirme l'apparition du rayonnement complexe pour les valeurs de r inférieures à 1 m.

Troisième section.

Mesure du rayonnement diffusé vers l'arrière. — Nous avons vu précédemment que le calcul théorique ne donnait qu'un résultat très grossièrement approché. La mesure expérimentale aussi est extrêmement difficile à interpréter, et on ne peut malheureusement espérer obtenir qu'un ordre de grandeur à quelques dizaines de o/o près, comme l'exposé suivant va le faire apparaître.

Le principe de la méthode utilisée est très simple. On fait, à distance déterminée, un premier comptage, la source et le compteur étant disposés comme dans la première partie de cet exposé. Puis on introduit, sans modifier la distance, derrière le compteur, un écran de plomb semi-cylindrique de 2 cm. d'épaisseur, construit de façon à envelopper la moitié du compteur. On procède à un second comptage et on a la fraction a dont est diminué le nombre de coups. Les photons diffusés dans l'eau vers l'arrière sont peu énergiques et entièrement arrêtés par l'écran. La fraction différentielle représente donc ce qui provenait de l'angle solide 2π, opposé à la source.

D'autre part, à partir des tableaux établis dans la partie théorique, à partir de la courbe d'efficacité, on peut, en menant le calcul exactement comme dans la première partie, établir une valeur théorique de a.

Mais a est faible, de l'ordre de 1 o/o. Les erreurs expérimentales des deux comptages différentiels s'ajoutent et, à moins de comptages d'une longueur démesurée, on n'obtient qu'une précision assez limitée. De plus, la question de la géométrie du compteur, que nous avions montré être peu importante dans la mesure du rayonnement global, cesse ici d'être négligeable. Le rayonnement diffusé de l'arrière est en effet sensiblement isotrope, et cela introduit, comme nous l'avons vu plus haut, un facteur correctif de l'ordre de 1,8 sur le résultat calculé. Mais d'autres causes d'erreurs très importantes jouent en sens inverse.

En premier lieu, l'introduction de l'écran de plomb substitue au diffuseur qui est l'eau un autre diffuseur qui est le plomb. Le plomb est évidemment beaucoup moins diffusant que l'eau, parce que les

photons de faible énergie dont il s'agit ici sont absorbés par l'effet photoélectrique. Cependant, un calcul grossier nous a montré que l'erreur ainsi introduite peut atteindre 10 à 20 o/o. En second lieu, il est extrêmement difficile d'éviter l'introduction d'une mince pellicule d'eau entre le compteur et la paroi de plomb, c'est-à-dire d'une couche diffusante dont l'influence peut être assez importante, parce que ce sont les portions de matières les plus proches du compteur qui contribuent le plus à la diffusion. En troisième lieu, il faut noter que, par suite des dimensions du compteur, la mesure du rayonnement diffusé de l'arrière correspond à une distance de 2 cm. plus grande que la mesure du rayonnement global, d'où une nouvelle erreur par défaut de 10 à 15 o/o. Enfin, il y a lieu de noter que, par suite de l'espace mort annulaire du compteur, l'efficience pour les photons très mous (répartition des électrons moins accentuée vers l'avant) doit être plus faible que celle prévue selon la courbe établie plus haut. Il est difficile d'évaluer d'une façon précise la valeur totale de la correction à apporter, mais il est certain que le facteur de 1,8 dont il a été parlé plus haut doit être très fortement réduit. C'est pourquoi, puisque aussi bien on ne peut espérer atteindre que des ordres de grandeur, nous avons supprimé ce facteur correctif.

Voici les résultats comparatifs obtenus pour a :

r en cm.	50	80	100	120
a calculé. .	1,3 o/o	1,8 o/o	1,9 o/o	2 o/o
a mesuré. .	1,1 o/o ± 0,5	1,6 o/o ± 0,3	2,00 ± 0,6	2,3 ± 1

On voit que le calcul conduit à des ordres de grandeur convenables. On remarquera que les valeurs calculées de a sont un peu plus élevées que les valeurs calculées de I''/I. Cela est dû à la forme en crochet de la fin de la courbe d'efficacité.

Quatrième section.

Absorption et diffusion des rayons γ à travers les écrans d'acier. Dispositif expérimental. — Le dispositif utilisé a été le suivant : la source de radio-thorium de 20 millicuries dont il a déjà été fait usage lors des précédentes expériences a été disposée dans la cuve de 100 cm. × 100 cm. × 300 cm., pleine d'eau, sur l'axe de symétrie longitudinal et à une distance de 1 m. d'une des extrémités. On peut admettre, nous l'avons vu antérieurement, qu'à travers 1 m. d'eau, la composante molle γ émise par le radio-thorium est entièrement arrêtée et que seule subsiste la composante de 2,62 Mev et ses secondaires.

Un empilement d'écrans d'acier de 100 cm. × 100 cm. est disposé à l'extrémité de la cuve et extérieurement. Enfin, un compteur Geiger-Muller à parois de cuivre de 1,5 mm. d'épaisseur — celui-là même qui nous a servi antérieurement — est disposé contre la plaque d'acier et au centre de celle-ci. On mesure le nombre n_0 d'impulsions enregistrées par le compteur, en l'absence d'écran d'acier, et le nombre enregistré n lorsqu'on interpose l'écran, source et compteur restant immobiles.

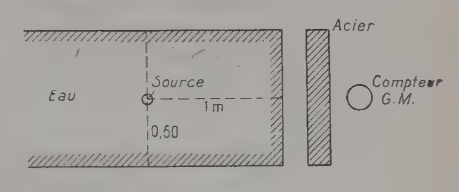


Fig. 9.

Les résultats trouvés ont été portés dans le tableau ci-dessous, où n/n_0 est donné en fonction de l'épaisseur de l'écran.

d en cm.	n/n_0	d en cm.	n/n_0
0,51	0,880	8,69	0,118
1,44	0,700	9,17	0,100
1,83	0,634	9,66	0,089
2,62	0,518	10,25	0,076
3,71	0,396	10,85	0,069
4,11	0,363	12,52	0,044
4,51	0,330	12,89	0,039
4,96	0,288	13,69	0,035
6,65	0,193	14,14	0,030
8,2	0,128		

Comparaison de la théorie et de l'expérience. — Etant donnée la linéarité approximative de la courbe d'efficacité du compteur et suivant la remarque faite plus haut que le compteur donne une mesure approximative de dI/dx, on pourra admettre qu'à quelques centièmes pres, le rapport n/n_0 représente le rapport R'/R des doses de rayonnement reçues avant et après interposition de l'écran. Or, nous avons donné dans la partie théorique de ce travail une évaluation de :

$$\frac{R'}{R} \qquad R'/R = \frac{(B' - \operatorname{tg} \alpha')_{\sigma x + \sigma_1 d}}{(B' - \operatorname{tg} \alpha')_{\sigma x}} e^{-\mu_1 d}.$$

Ici, pour $E = 2{,}6$ Mev dans l'eau, λ est voisin de 25 cm. On a donc approximativement $\sigma x = 4$. Pour le fer, on a :

$$\sigma_1 = 0{,}273 \qquad \mu_1 = 0{,}290 \qquad \lambda = 3{,}66 \text{ cm.}$$

A partir des tableaux et courbes donnés dans la section théorique, on trouve sans difficulté les chiffres suivants :

d en cm.	R'/R (calculé)
0	1
3,66 cm.	0,425
7,32 »	0,179
10,98 »	0,0717
14,64 »	0,0277

Il est aisé, à partir de ces chiffres, de construire sur papier semi-logarithmique la courbe théorique qui est presque une droite et de comparer aux résultats expérimentaux. Il est à noter que ces résultats théoriques, comme nous l'avons souligné, ne valent en rigueur que pour des anneaux sphériques. Nous pouvons ici supposer que la cor-

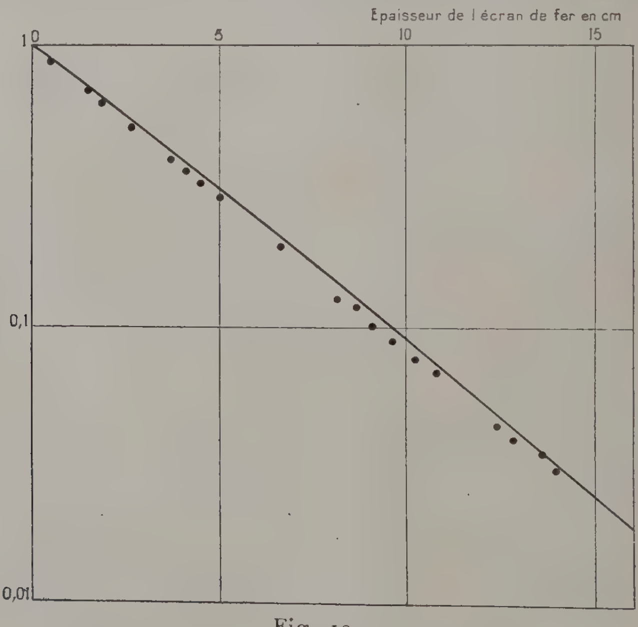


Fig. 10.

rection de géométrie est faible, parce que d est petit devant x et que les écrans ont de grandes dimensions. On doit s'attendre toutefois à trouver des résultats expérimentaux un peu plus bas que les résultats théoriques. C'est effectivement ce que montre le diagramme ci-dessus où sont portés la courbe théorique et les points expérimentaux.

On remarquera que résultats théoriques et expérimentaux ne diffèrent que de quelques o/o et dans le sens prévu. Nous avons donc là une bonne confirmation de la validité de nos calculs théoriques (courbe I).

APPENDICE

Depuis l'achèvement de notre manuscrit, un certain nombre de travaux anglais et américains ont paru, dont nous donnons la liste plus bas. Nous retiendrons particulièrement le travail de MM. Gladys et White [1] comme se rapprochant de notre propre expérimentation. Ces auteurs, opérant dans des conditions analogues aux nôtres, soit au sein d'un grand volume d'eau, ont utilisé des sources de radio-cobalt de 0,33 et 4,75 Curies. Les mesures ont été faites au moyen d'une petite chambre d'ionisation jusqu'à 180 cm. et avec un compteur GM de 135 à 252 cm.

Dans les conditions d'expérimentation utilisées, ce qui était mesuré était pratiquement la dose de rayonnement et les chiffres donnés par les auteurs sont sensiblement égaux au facteur de multiplication A relative à la dose.

Il s'agissait d'un rayonnement d'énergie moyenne égale à 1,25 Mev. Nous n'avons pas, dans ce qui précède, effectué les calculs pour cette énergie. Mais une extrapolation à partir des résultats valables pour 1,5 et 2 Mev nous permet cependant d'obtenir une valeur théorique approximative de A, et de la comparer aux valeurs expérimentales de Gladys et White.

Voici les résultats de cette comparaison :

x en cm.	46	61	76	91	106
A théorique (approximatif et arrondi)	5,0	7,00	9	11	13
A expérimental	4,51	5,98	8,34	9,83	11,65
x en cm.	120,5	135,5	150,5	180,5	195,5
A théorique (approximatif et arrondi)	15	17	19	23	25
A expérimental	13,5	15,5	17,9	22	23,6
x en cm.	210,5	225,5	240,5	252,8	
A théorique (approximatif et arrondi)	27	29	31	33	
A expérimental	26,2	29,6	32,8	33,8	

Les chiffres théoriques sont d'une dizaine de o/o trop élevés au-dessous de 150 cm., et deviennent de quelques o/o trop faibles au-dessus de 200 cm. Les courbes théoriques et pratiques apparaissent donc comme des courbes en ciseau, mais à angle très aigu et, compte tenu des approximations

(1) Pénétration et diffusion des rayons γ du Co 60 dans l'eau en utilisant la géométrie sphérique. *Physical Review*, oct. 1950, 154.

inhérentes tant à la théorie qu'à l'expérience, on peut les considérer comme en accord convenable sur toute la gamme des distances pratiquement intéressantes.

CONCLUSION

La comparaison des résultats théoriques et des résultats expérimentaux est satisfaisante en ce qui concerne le rayonnement global et le spectre, tout au moins dans un domaine s'étendant de 50 cm. à 200 cm. d'eau. Les flux d'énergie calculés théoriquement semblent toutefois un peu plus élevés que les flux réels. Les écarts ne sont que de quelques o/o. Mais il est probable que si r s'accroît beaucoup, les écarts deviennent plus grands.

En ce qui concerne le rayonnement diffusé vers l'arrière, nous n'avons pu obtenir que des ordres de grandeur, tant en ce qui concerne les résultats expérimentaux qu'en ce qui concerne les résultats théoriques. La comparaison de ces ordres de grandeur a cependant été assez satisfaisante.

Nous devons, avant de clore cet exposé, exprimer nos remerciements à M. Ambrosino pour les précieux conseils qu'il nous a donnés, et à M. Maurice de Broglie pour nous avoir autorisé à travailler au Laboratoire de Physique des Rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie récente non incorporée dans le texte.

Gladys et White. — Pénétration et diffusion des rayons γ du radio-cobalt dans l'eau. *Physical Review*, octobre 1950, **80**, 154.

Cave, Corner et Liston. — The scattering of γ rays in extended media. *Proceedings of the Royal Society*, **204**, 223 et 323.

L. L. Foloy and R. Kosborn. — Diffusion of High Energy γ rays through malter. *Physical Review*, 1-2-1951, **81**, 395.

Bibliographie incorporée dans le texte.

Hirsch-Felden, Magee et Hull. — La pénétration des rayons γ à travers les écrans épais. *Physical Review*, 15-4-1948, **73**, 852.

Faust et Johnson. — Multiple Compton scattering. *Physical Review*, 1-2-1949, **75**, 467.

Bethe, Fano et Karr. — Pénétration et diffusion des rayons X durs à travers des écrans épais. *Physical Review*, 15-18-1949, **76**, 538 ; 15-9-1949, 739 et 15-12-1949, 1843.

Faust. — Multiple Compton Scattering. *Physical Review*, 15-1-1950, **77**, 227.

RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DES ALUMINATES FONDUS [1]

Par Etienne BONNIER

Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Grenoble.
Chargé de Conférences à l'E. N. S. d'Electrochimie de Grenoble.

INTRODUCTION

Les travaux de J.-L. Andrieux sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique (1) ont ouvert à l'électrolyse ignée le très large domaine de la synthèse électrochimique. Dans de nombreuses publications, l'auteur (2, 3) et ses collaborateurs attirèrnet l'attention des chimistes sur la généralité de la méthode proposée et en montrèrent l'application aux silicates (4), phosphates (5), carbonates (6), arséniates (7), ainsi qu'à certains problèmes particuliers (6, 8, 9).

Par contre il n'existe, à ma connaissance, aucune étude systématique de l'électrolyse à haute température des aluminates. Seuls quelques mémoires russes, extrêmement laconiques (11, 12, 13), font état d'emplois électrolytiques très particuliers de ces sels ou de composés voisins. Le but que je me suis assigné était donc, d'une part d'étudier de nouvelles méthodes d'élaboration des métaux légers et de leurs alliages à partir des aluminates métalliques, et d'autre part de dégager les théories de ces préparations.

L'interprétation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu repose sur un certain nombre de faits expérimentaux et sur la connaissance des énergies libres de formation des oxydes et halogénures constituant les bains ; les premiers ont été fournis par nos propres essais, les secondes par la littérature thermochimique récente (24, 25, 26, 27, 33, 75, 76). Certaines données importantes cependant faisaient défaut : en particulier, les solubilités des divers aluminates métalliques dans les sels susceptibles d'être utilisés comme fondants,

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Grenoble le 22 mai 1951.

n'étaient pas connues, et, chaque fois que la chose parut nécessaire et possible, j'ai étudié les diagrammes d'état des systèmes envisagés, ou tout au moins le pouvoir dissolvant des flux de fusion dans les conditions de leur emploi.

Sur le plan expérimental, j'ai pu bénéficier d'un matériel éprouvé. En particulier, le four à kryptol, mis au point par J.-L. Andrieux, et souvent décrit depuis, a été un instrument précieux dont j'ai pu, avec la collaboration de G. Weiss, améliorer les conditions de marche par l'adjonction d'un dispositif original de régulation automatique (16). L'analyse des bains et des produits fabriqués, enfin, a posé dans de nombreux cas des problèmes délicats dont la solution n'a pu être trouvée que par la mise au point de méthodes nouvelles (18, 20, 23).

J'ai électrolysé successivement les aluminates de sodium, de calcium, de baryum et de magnésium, et chacune de ces études fait l'objet d'un des chapitres de ce mémoire.

L'électrolyse des bains ainsi étudiés m'a permis de préparer l'aluminium métal pur et certains de ses alliages avec les métaux alcalino-terreux ou magnésiens, et les résultats obtenus m'ont conduit à certaines applications industrielles intéressantes concernant l'élaboration directe d'alliages légers.

CHAPITRE PREMIER

ÉLECTROLYSE DES ALUMINATES DE SODIUM

L'électrolyse des aluminates de sodium m'a permis d'aborder sur un plan nouveau le problème de la préparation classique de l'aluminium. Le choix des bains et des méthodes d'isolement des produits cathodiques a été inspiré par le souci d'apporter des éléments expérimentaux nouveaux à l'étude théorique de ce processus. Sur le plan pratique je ne pouvais en effet espérer produire d'alliage intéressant en raison même des propriétés physico-chimiques des deux métaux constituant l'aluminate [1].

L'utilisation de cellules reproduisant les caractéristiques des cuves industrielles, ce qui, dans nos essais, correspondait au montage avec

[1] On trouvera les renseignements nécessaires concernant les diagrammes d'état des systèmes Al_2O_3-Na_2O d'une part et Al-Na d'autre part dans les mémoires référencés sous les numéros : 28, 29 pour le premier 22 et 34 pour le second.

creuset-cathode et anode centrale en graphite, ne permet pas une marche d'électrolyse correcte, étant donné l'impossibilité de réaliser simultanément les densités de courant anodique et cathodique convenables. En fait, lorsqu'on utilise des électrodes de graphite, le montage à cathode centrale est préférable. Dans ces conditions il est possible de recueillir l'aluminium métal, mais on ne peut isoler le sodium ; seules de petites flammes jaunes en surface du bain attestent la participation de ce dernier au processus électrolytique.

L'emploi d'électrodes de fer ou de graphite refroidies permet d'obtenir facilement, selon les conditions de refroidissement et selon les cas, un dépôt unique de sodium ou d'aluminium ou simultané des deux métaux.

Les cathodes liquides de plomb ont été déjà plusieurs fois employées pour mettre en évidence la formation du sodium (44), en raison de la grande solubilité de celui-ci dans le plomb. Il faut alors noter que le diagramme Pb/Al présente dans la zone du solidus une lacune de solubilité qui s'étend de 0,8 o/o à 97,5 o/o d'Al.

Une remarque s'impose concernant l'utilisation de cathodes métalliques différentes : celles-ci sont susceptibles de provoquer des surtensions cathodiques différentes qui risquent de modifier le processus électrolytique, troublant ainsi l'interprétation des phénomènes. Pour éliminer cette cause éventuelle d'erreur, j'ai étudié, pour chaque composition de bain, les produits obtenus avec chacun des dispositifs cathodiques indiqués. La valeur comparative seule des essais sert de base à la démonstration et tout phénomène accessoire tel que l'apparition de surtensions se trouve ainsi sans répercussion sur les conclusions de cette étude.

A. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de soude et de cryolithe.

Etat d'équilibre chimique. — *Diagrammes.* — Il n'existait aucun diagramme d'équilibre aluminate de sodium-cryolithe et les seules indications utilisables étaient celles que pouvait donner le diagramme Al_2O_3-AlF_6Na_3 (35, 36, 37, 38, 39, 40).

J'ai donc étudié les systèmes utiles à mes essais électrolytiques au moyen du tracé des courbes de refroidissement de mélanges synthétiques choisis ; ces courbes sont généralement très simples, présentant un changement de pente au début de la cristallisation et un palier plus ou moins bien marqué lors de la solidification eutectique.

Les essais ont été effectués dans des creusets de graphite munis d'un couvercle en graphite s'emboîtant parfaitement sur le creuset afin d'empêcher l'oxydation du bain au contact de l'air (15). Seuls un agitateur en platine et le couple de Pt-Pt Rh émergent de cet ensemble.

Les mesures sont faites avec les précautions d'usage au moyen d'un potentiomètre qui permet d'apprécier le 1/100 de millivolt, ce qui correspond à un écart moyen de température de $\Delta t \# 1°C$. La vitesse de refroidissement est voisine de 10 degrés/minute.

La vérification de l'étalonnage du couple a été effectuée dans

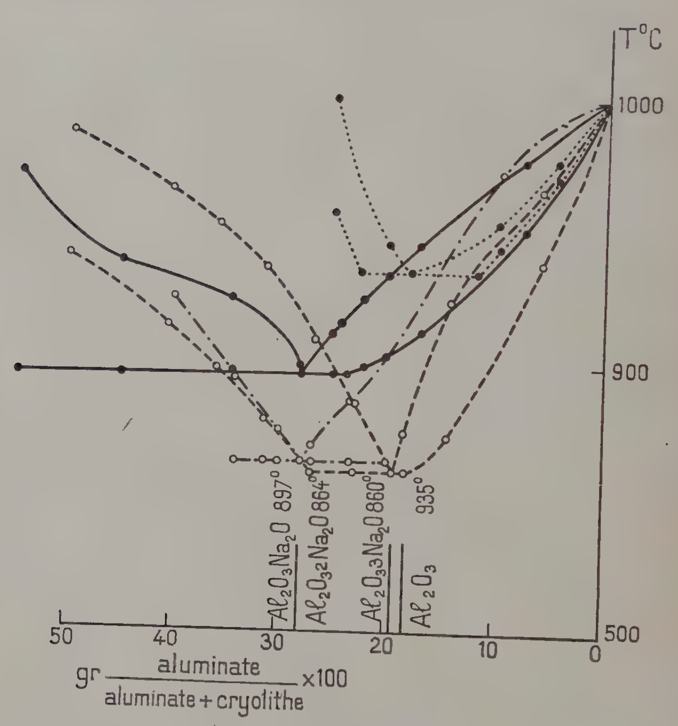


Fig. 1. — Diagrammes d'équilibre des systèmes d'aluminate de soude et de cryolithe.

l'appareillage lui-même sur un bain de NaCl — « NaCl purissimum Merck » — et sur un échantillon de cuivre électrolytique. J'ai pris ensuite le point de fusion de la cryolithe naturelle pure. La valeur trouvée et maintes fois reproduite comme vérification est 999° ± 1, en bon accord avec celle de Lorentz (999° C (38)) et celle de Roush et Miyake (995° C (77)).

Les mélanges utilisés ont été préparés de différentes façons qui se sont révélées, moyennant certaines précautions opératoires, parfaitement identiques quant aux résultats obtenus :

a) Préparation préalable de l'aluminate de soude par frittage

à 1 100° ; le produit finement broyé après refroidissement est alors incorporé à la cryolithe et le mélange fondu.

b) Mélange d'alumine, de carbonate de soude et de cryolithe et fusion de l'ensemble.

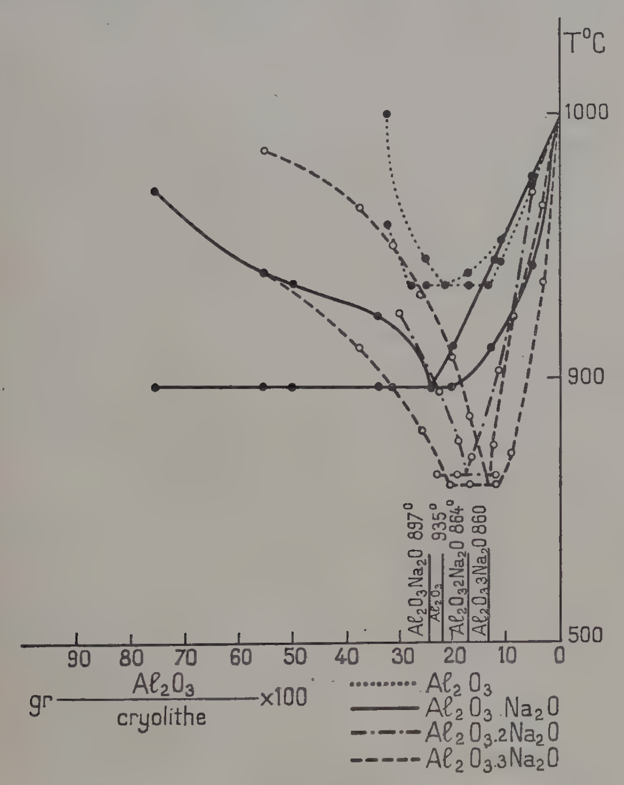


Fig. 2. — Diagrammes d'équilibre des systèmes d'aluminate de soude et de cryolithe.

c) Utilisation d'aluminates préparés par voie humide et déshydratés.

Etant donné les températures des bains il est logique de penser que la stabilité des aluminates supérieurs c'est-à-dire comportant $(n + 1)Na_2O$ n'est pas compromise et ceci d'autant moins qu'ils se trouvent en solution dans la cryolithe. Me basant sur cette remarque et bien qu'en fait un seul parmi ces aluminates soit reconnu comme un composé parfaitement défini, j'ai établi les diagrammes d'équilibre des systèmes suivants : $Al_2O_3.Na_2O\text{-}AlF_6Na_3$, $Al_2O_3.2Na_2O\text{-}AlF_6Na_3$, $Al_2O_3.3Na_2O\text{-}AlF_6Na_3$.

J'ai reproduit sur le même diagramme le tracé représentatif du système Al_2O_3-cryolithe tel que l'ont indiqué Roush et Miyake (35). La figure 1 est tracée en fonction des pourcentages d'aluminate dans le bain et met bien en évidence l'abaissement des points de fusion par l'accroissement du degré d'alcalinité des différents sels.

La figure 2, tracée en fonction du rapport $\frac{Al_2O_3}{AlF_6Na_3}$, a pour but de mettre en évidence les variations de « solubilisation » de l'alumine en fonction du degré d'alcalinité du bain. On peut observer que la proportion d'alumine introduite dans un bain de cryolithe à une température donnée sous forme d'aluminate $Al_2O_3.Na_2O$ est supérieure à la quantité d'Al_2O_3 pure que peut dissoudre le même bain.

Etat d'équilibre ionique. — *Dissociation.* — L'aluminate est vraisemblablement dissocié en partie en ses ions Na^+ et aluminate (AlO_2^- $Al_2O_4^{=}$, $AlO_3^{\equiv}$) et, étant donné la force de liaison $Al_2O_3 — Na_2O$ il est peu probable qu'il puisse y avoir une scission au sein du complexe aluminate ce qui éventuellement entraînerait l'apparition d'ions supplémentaires. La solidité des aluminates est donc un facteur de simplicité dans notre étude car l'alumine se trouve entièrement masquée et le problème de sa dissociation propre évité de ce fait.

D'autre part la cryolithe elle-même peut être dissociée et le même problème se pose, de savoir si la solidité du complexe cryolithe est telle que l'on doive seulement considérer la dissociation en ions $AlF_6^{\equiv}$ et Na^+ ou admettre une scission en AlF_3 et NaF, eux-mêmes susceptibles d'être ionisés en partie. La « liaison cryolithe » a été très étudiée mais les opinions divergent extrêmement (41). Il semble d'après des études récentes (52) que l'ion $AlF_6^{\equiv}$ ne puisse exister à l'état libre et certains auteurs supposent qu'il est dissocié selon le schéma $AlF_6^{\equiv} \rightarrow AlF_3$ non ionisé $+ 3F^-$.

Nous pensons plutôt qu'il en est du fluoaluminate de sodium comme des aluminates normaux et que celui-ci peut être considéré à l'état fondu comme une solution ionisée de NaF dans AlF_3. Le bain de cryolithe fondue serait donc le siège de l'équilibre de dissociation suivant :

$$AlF_6Na_3 \rightleftarrows AlF_3 \text{ non ionisé} + 3Na^+ + 3F^-.$$

AlF_3 apparaît donc, dans tous les bains à base de cryolithe, comme le diélectrique ionisant dans lequel se dissocient plus ou moins les autres sels composants, fluorures et aluminates alcalins.

Un phénomène supplémentaire intervient : c'est l'apparition de produits d'oxydation ou d'hydrolyse de la cryolithe lorsque celle-ci est exposée à l'air, produits qui peuvent eux-mêmes subir une dissociation dans le solvant. J'ai étudié spécialement ce problème (15) et

je crois pouvoir affirmer que ces diverses transformations ne modifient guère l'état ionique du bain puisque les produits principaux de l'évolution de la cryolithe sont le fluorure de sodium et l'aluminate monosodique, ionisés comme nous venons de le voir plus haut.

ELECTROLYSES. — J'ai fait porter mes essais électrolytiques sur des bains de cryolithe contenant les aluminates de sodium d'indice 1, 2, 3 et comparativement sur des solutions d'alumine pure dans le même fondant. Les compositions de ces milieux sont déduites des diagrammes d'état établis précédemment en recherchant le maximum de solubilité des sels oxygénés à la plus basse température possible. J'ai choisi des compositions voisines des proportions eutectiques mais légèrement plus élevées en composé oxygéné, de façon que l'appauvrissement produit par le dépôt métallique se traduise par une évolution vers un bain plus fusible.

La marche des électrolyses est calme et ne présente aucun effet d'anode ; dans les essais à cathode centrale 10 à 15 AH suffisent en général à produire des quantités de métal suffisantes pour permettre une bonne caractérisation, mais, lorsqu'on utilise une cathode liquide dont le poids propre est de 100 g., on a intérêt à déposer une masse métallique importante afin de faciliter le dosage ultérieur des éléments d'addition dans l'alliage formé, la quantité d'électricité est alors de 20 AH. Il faut remarquer à ce sujet qu'il n'est pas possible de calculer avec exactitude le rendement Faraday des opérations car l'emploi de cuves de petites dimensions donne une importance accrue aux réactions parasites. Cependant, on peut avoir une idée assez exacte de ce rendement en comparant les résultats des différents essais entre eux et particulièrement en les mettant en parallèle avec ceux de l'électrolyse de l'alumine pure dont le rendement Faraday industriel est voisin de 85 o/o.

Les résultats d'un certain nombre d'essais sont consignés dans le tableau I.

L'élément le plus frappant de ce tableau est la coexistence, dans tous les essais, du sodium et de l'aluminium : quelles que soient les conditions de marche on peut mettre en évidence cette formation quasi simultanée, malgré les circonstances défavorables que crée la non-miscibilité des deux métaux.

Les essais 1, 4, 7, 10 montrent bien que les phénomènes observés dans les expériences volontairement sélectives se reproduisent de façon tout à fait semblable dans les cuves classiques à électrodes de graphite.

Les expériences effectuées avec cathodes refroidies — 2, 5, 8, 11 — ont permis l'isolement indiscutable du sodium métal, en quantités suffisamment importantes pour que l'on puisse couper par exemple la masse métallique et observer son inflammation dans l'eau. Les cathodes

TA

Nos des essais	Rapport molaire $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²
1	0	AlF_6Na_3 . . . 86 Al_2O_3 . . . 14	Graphite (centrale).	10	1,2
2	0	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
2 *bis*			Graphite (centrale, refroidie).	—	—
3	0	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1
4	1	AlF_6Na_3 . . 68 $Al_2O_3.Na_2O$. 32	Graphite (centrale).	10	1,2
5	1	*Id.*	Fer (centrale, refroidie)	10	1,4
5 *bis*			Graphite (centrale, refroidie).	—	—
6	1	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1
7	2	AlF_6Na_3 . . . 68 $Al_2O_3.2Na_2O$. 32	Graphite (centrale).	10	1.2
8	2	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
8 *bis*			Graphite (centrale, refroidie).	—	—
9	2	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1
10	3	AlF_6Na_3 . . 77 $Al_2O_3.3Na_2O$. 23	Graphite (centrale).	10	1,2
11	3	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
11 *bis*			Graphite (centrale, refroidie).	—	—
12	3	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1

* Les poids des deux métaux sont variables selon les conditions de refroidiss

ts	θ °C	Produits obtenus		
		Poids g.	Nature	Présentation
	960	3	Al pur	Globules dans le bain (région cathodique).
	970	*	1) Na pur	Couche sur la cathode.
	—		2) Al pur	Globules dans le bain (région cathodique).
	960	2,5	1) Na	Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . 97,5 Na 2,5
		# 0,5	2) Al pur	Petits globules sur les parois et au voisinage du Pb.
	930	2,8	Al pur	Globules dans le bain (région cathodique).
	950	*	1) Na pur	Couche sur la cathode.
	—		2) Al pur	Quelques globules dans le bain (région cathodique).
	930	3,02	1) Na	Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . . . 96.98 Na 3,02
		# 0,5	2) Al pur	Petits globules comme dans l'essai n° 3.
	900	3	Al pur	Globules dans le bain (région cathodique).
	930	*	1) Na pur	Couche sur la cathode.
	—		2) Al pur	Quelques globules dans le bain (région cathodique).
4	900	4,67	1) Na	*a*) Flammes en surface et à la coulée. *b*) Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . . . 95,3 Na 4,67
		# 0,2	2) Al pur	Petits globules comme dans les essais n°s 3 et 6.
	900	2,5	Al pur	Globules dans le bain (région cathodique). Cathode recouverte d'un film de Al_4C_3.
	950	*	1) Na pur	Couche sur la cathode.
	—		2) Al pur	Quelques globules (très peu nombreux).
	900	5	1) Na	*a*) Flammes à la coulée. *b*) Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . . . 94,88 Na 5,00
		# 0,1	2) Al pur	Petits globules d'Al comme dans les essais n°s 3, 6 et 9.

athode.

de fer ne permettent pas une bonne caractérisation de l'aluminium mais fournissent un refroidissement plus intense et partant une séparation de sodium plus complète. Par contre l'emploi de cathodes de graphite refroidies rend possible l'observation simultanée des deux phases métalliques distinctes : aluminium et sodium.

Grâce aux cathodes liquides de plomb on peut, dans ces essais de laboratoire, mesurer approximativement l'importance de la séparation du sodium, qu'il est impossible d'isoler quantitativement avec les autres dispositifs cathodiques. Néanmoins la remarque faite précédemment concernant le rendement Faraday est parfaitement valable et je n'accorderai aux poids de sodium séparé qu'une valeur comparative.

Le mécanisme de ces électrolyses semble donc entièrement décomposé : la décharge des ions Na^+ constitue la réaction électrolytique primaire, que les essais précédents ont permis d'isoler totalement ou partiellement; la formation d'aluminium métal au contraire semble due au jeu des réactions secondaires que l'on a pu, dans ces expériences, paralyser plus ou moins en agissant sur la cinétique des échanges chimiques par un refroidissement judicieux.

Le point important demeure la connaissance de la réaction secondaire génératrice d'aluminium : s'agit-il d'une réduction de l'anhydride Al_2O_3 ou d'un déplacement de l'aluminium dans AlF_3 ou AlF_6Na_3? C'est à cette question que j'ai tenté de répondre en expérimentant divers bains d'alumine et aluminates dissous dans des flux privés de fluorure d'aluminium.

B. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de soude et de fluorure de sodium.

Etat d'équilibre chimique et ionique. — D'après P. P. Fedotieff et W. Iljinsky (38) l'alumine ne serait pas directement soluble dans le fluorure de sodium fondu ; néanmoins lorsque ces deux corps se trouveraient en présence, en solution dans un flux de cryolithe, ils réagiraient pour former de l'aluminate de sodium et de la cryolithe. Cependant, ayant constitué facilement des bains d'aluminates de sodium et fluorure de sodium j'ai essayé de préparer de même des mélanges Al_2O_3-NaF liquides ; j'ai obtenu, par fusion, des bains relativement clairs que j'ai pu électrolyser sans effet d'anode, ce qui semble indiquer que l'oxyde a été solubilisé. J'ai essayé de reprendre le tracé des diagrammes d'équilibres correspondants et j'ai pu observer, comme Fedotieff et Iljinsky le signalaient pour le système Al_2O_3-NaF, une très faible variation du point de fusion ; en particulier les

mélanges $Al_2O_3 . 2Na_2O$-NaF présentent une variation continue des points de solidification de 976° C (100 o/o NaF) à 996° C (70 o/o NaF).

Le fluorure de sodium étant ionisé comme la plupart des sels alcalins monovalents, il est certain que la constitution ionique des électrolytes comporte essentiellement des ions Na^+ et F^- auxquels s'ajoutent éventuellement, selon un équilibre complexe, les ions provenant de la dissociation des produits d'addition ou de réaction du bain : AlO_2^- principalement.

Électrolyses. — Le but de ces essais étant de mettre en évidence le rôle capital de AlF_3 dans la formation secondaire de l'aluminium, j'ai fait porter mes recherches sur des bains semblables à ceux qui ont été décrits au chapitre précédent en substituant le fluorure de sodium à la cryolithe. Les mêmes dispositifs d'isolement cathodique ont été mis en œuvre et des résultats significatifs ont été obtenus dont les résultats sont réunis dans le tableau II.

Les essais 1. 4, 7, 10 soulignent parfaitement le fait qu'en l'absence de fluorure d'aluminium, libre ou complexé dans la cryolithe, il n'est pas de production possible d'aluminium métal.

Les expériences effectuées tant avec cathode refroidie qu'avec cathode liquide permettent d'isoler la réaction électrolytique primaire et unique dans le cas présent. Il est important de remarquer que le sodium libéré ne se trouve plus seulement sous forme de film cathodique mais aussi réparti en fins globules dans la région voisine de l'électrode négative : ceci montre bien qu'aucune réaction secondaire consommatrice de métal alcalin ne se produit, contrairement à ce qui se passait dans les électrolyses de bains cryolithiques.

C. — Considérations générales sur l'électrolyse des aluminates de soude.

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans les deux types de bains étudiés permet d'établir avec une certaine sûreté le mécanisme complet de l'électrolyse des aluminates et par suite de l'alumine. On a précisé déjà la nature de la réaction cathodique primaire — décharge des ions Na^+ — et le caractère chimique secondaire de la formation de l'aluminium, et, d'après les derniers résultats cités, il semble impossible en l'absence de AlF_3, de former de l'aluminium métal. Le sodium s'avère être un réducteur insuffisant pour décomposer l'alumine, libre ou combinée, ce qui nous apparaît conforme aux données physico-chimiques connues, quoiqu'en contradiction avec les affirmations de certains auteurs tels que Drossbach (43).

TA

Nos des essais	Rapport molaire $\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²
1	0	NaF . . . 84 Al_2O_3 . . 16	Graphite (centrale).	10	1,2
2	0	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
2 *bis*	0	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).		
3	0	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1
4	1	NaF . . . 70 $Al_2O_3.Na_2O$. 30	Graphite (centrale).	10	1,2
5	1	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
5 *bis*	1	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).		
6	1	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	15	1
7	2	NaF. . 81,5 $Al_2O_3.2Na_2O$. 18,5	Graphite (centrale).	10	1,2
8	2	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
8 *bis*	2	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).		
9	2	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1
10	3	NaF . . . 78 $Al_2O_3.3Na_2O$. 22	Graphite (centrale).	10	1,2
11	3	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4
11 *bis*	3	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).		
12	3	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1

…its	θ °C	Produits obtenus		
		Poids g.	Nature	Présentation
[illegible]	980		Na	Brûle en surface.
[illegible]	1 000		Na	Film sur la cathode et globules dans la région cathodique du bain.
			Na	*Id.*
[illegible]	980	2,1	Na	Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . 97,9 Na 2,1
4	1 000		Na	Brûle en surface.
5	1 020		Na	Film et globules comme dans l'essai n° 2.
			Na	*Id.*
4	1 000	1,4	Na	Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . 98,6 Na 1,4
-4	1 000		Na	Brûle en surface.
-4,5	1 030		Na	Film et globules comme dans les essais nos 2 et 3.
			Na	*Id.*
3,5	1 000	3,15	Na	Alliage binaire Pb/Na . Pb . . . . 96,65 Na 3,15
-5	1 020		Na	Brûle en surface.
-4,5	1 050		Na	Film et globules de Na comme dans les essais nos 2, 5 et 8.
			Na	*Id.*
6,5	1 000	3,5	Na	Alliage binaire Pb/Na. Pb . . . . 96,5 Na 3,5

Par contre la réduction de AlF_3, que l'on reconnaît thermodynamiquement possible, s'avère très probable. Le problème de la régénération de ce fluorure aux dépens de l'alumine a fait l'objet d'une étude spéciale (77), plus particulièrement consacrée à la préparation électrolytique classique de l'aluminium. Dans cette étude j'ai pu montrer sur des exemples expérimentaux que le fluor — produit anodique primaire — est parfaitement apte à déplacer l'oxygène de l'alumine, permettant ainsi un déroulement continu de l'opération. Pourtant deux objections s'imposent dès l'abord :

1) Etant donné que dans les expériences décrites au chapitre B il se produit du fluor naissant, on doit, d'après ce qui précède, admettre la formation de fluorure d'aluminium et de ce fait une évolution du bain vers une composition cryolithique susceptible de permettre l'isolement d'aluminium métal.

2) Selon l'opinion de Fedotieff et Iljinsky une réaction entre NaF et Al_2O_3 doit se produire, conduisant elle aussi à la formation de cryolithe et partant à la formation électrolytique d'aluminium.

Or cette formation n'a jamais été observée. En effet, dans les conditions de mes essais, la non-formation d'aluminium métal est due à un effet de masse, néfaste au déroulement de la réaction secondaire : la concentration du fluorure d'aluminium ou de la cryolithe formés est en effet trop faible pour que la réaction secondaire équilibrée permette l'obtention du métal.

Sur le plan pratique ces électrolyses d'aluminates pourraient présenter un intérêt puisqu'elles permettraient d'utiliser directement les aluminates alcalins obtenus au cours de la préparation de l'alumine, supprimant ainsi la dernière phase de cette fabrication, c'est-à-dire la précipitation et la séparation de l'hydroxyde d'aluminium. Cependant il faudrait prévoir une marche alternative étant donné l'enrichissement en Na_2O du bain au fur et à mesure de la consommation d'alumine.

L'addition de carbonate de soude, en quantités relativement importantes, aux bains classiques d'électrolyse paraît une application plus immédiate et plus intéressante de cette étude ; on a pu voir, en effet, l'abaissement notable du point de fusion des électrolytes, mis en évidence par les diagrammes qui ont été établis. Cette modification semble économique à un double titre : réalisant une économie de calories elle permet en outre une amélioration du rendement Faraday par une diminution des pertes chimiques liées aux températures élevées et par une neutralisation de l'enrichissement anodique en AlF_3.

CHAPITRE II

ÉLECTROLYSE DES ALUMINATES DE CALCIUM

L'électrolyse des aluminates de chaux présente un intérêt pratique évident car ces sels sont très courants et peuvent éventuellement représenter des matières premières économiques. Me basant sur les résultats théoriques et expérimentaux précédents, j'ai pu mettre au point une méthode d'obtention systématique d'alliages Al/Ca de toutes teneurs à partir d'aluminates divers et apporter une confirmation matérielle des théories appliquées.

A ma connaissance il n'existe aucune tentative d'électrolyse de ces composés, en raison vraisemblablement des températures élevées que nécessitent ces recherches. Les études thermochimiques par contre sont nombreuses (44, 45, 46, 47, 48, 49).

Pour mes études électrolytiques j'ai employé des aluminates de compositions diverses dont certains ont été préparés au laboratoire même. Le contrôle de ces produits a été effectué par analyse chimique et radiocristallographique. Les méthodes de préparation sont les suivantes :

1) Fusion du mélange stœchiométrique jusqu'à combinaison complète suivie du refroidissement rapide et du broyage de la masse. On obtient ainsi un produit parfaitement homogène, bien cristallisé, ne comportant pratiquement pas d'oxyde libre.

2) Frittage à température moyenne — voisine de 1 000° C — des deux oxydes. D'après Dyckerhoff (50) — et nous avons pu le vérifier par analyse radiocristallographique — cette méthode conduit toujours à la formation d'aluminate monocalcique, quelles que soient les proportions des deux constituants. Cette préparation est donc tout à fait indiquée pour l'obtention du spinelle, mais elle ne peut être envisagée comme méthode générale.

3) Réaction et précipitation par voie aqueuse d'aluminate hydraté suivies d'une déshydratation convenable. Pour la préparation du composé $3Al_2O_3.5CaO$, j'ai mis au point une méthode originale dont je ne donnerai ici qu'une description sommaire.

27 g. d'aluminium pur en limaille sont mis en dissolution dans un très léger excès d'acide chlorhydrique pur (205 cm³), la solution est débarrassée des impuretés organiques par filtration puis étendue à 1 500 cm³. Son pH est ajusté à la valeur $4 \pm 0{,}05$ au moyen d'ammoniaque diluée à 50 o/o; dans les conditions opératoires décrites il faut environ 380 à 390 cm³ de solution ammoniacale. Il se forme une

légère précipitation d'alumine. Le bain est ensuite porté à une température de 90° C et soumis à une agitation énergique ; on ajoute progressivement 98 g. de chaux pure calcinée et finement pulvérisée. Il se produit un précipité blanc abondant et un dégagement de gaz ammoniac ; le pH est alors voisin de $9,8 \pm 0,1$. L'agitation et le chauffage sont maintenus 1 heure encore après l'addition des dernières parties de chaux. On laisse ensuite le précipité se déposer, on décante puis on filtre par aspiration et on lave à l'eau chaude. La masse est remise deux fois en suspension dans l'eau chaude, filtrée et enfin séchée à 115° C. On obtient alors 120 g. environ de produit sec que l'on met très facilement en poudre fine et dont la composition correspond à la formule $3Al_2O_3$, $5CaO$, nH_2O. La perte au feu à 1 000° C de ce composé est voisine de 26 o/o, ce qui représente environ $11,5H_2O$.

Pour contrôler la qualité des produits obtenus, je les ai soumis à plusieurs examens radiocristallographiques après les avoir rendus anhydres et cristallins par chauffage à 700° C. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu est en tout point semblable à celui de l'aluminate préparé par fusion à 1 500° C et conforme aux indications de Brownmiller et Bogue (28).

Pour les essais à caractère « pré-industriel » qui mettent en jeu des quantités de bain importantes, j'ai utilisé principalement des produits commerciaux, comparables aux aluminates industriels et plus particulièrement un produit préparé par voie humide, dont la composition est la suivante : Al_2O_3, 44,9 o/o ; CaO, 32,0 o/o ; SiO_2, 0,1 o/o ; perte au feu, 23 o/o. Ce produit déshydraté répond approximativement à la formule : $3Al_2O_3.4CaO$; son point de fusion est voisin de 1 580° C.

A. — Électrolyse de bains à base d'aluminates de chaux et de cryolithe.

ÉTAT D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET IONIQUE. — Les diagrammes d'état des systèmes d'aluminates de chaux et cryolithe n'ont pas été établis. D'autre part, j'ai voulu limiter mes recherches aux aluminates industriels dont la composition est très variable et j'ai préféré pour cela déterminer pour chacun d'eux la limite apparente de solubilité dans le flux.

Etant donné la stabilité des aluminates on peut raisonnablement penser qu'il ne se produit pas de scission chimique entre les deux oxydes constitutifs lors de la dissolution dans le flux et que le sel oxygéné est ionisé de façon tout à fait normale en anions aluminiques tels que AlO_2^- ou $Al_2O_4^{=}$ et cathions Ca^{++}.

Ce schéma d'ionisation du sel oxygéné se superpose à celui de l'état

ionique du support de cryolithe en satisfaisant certainement à un équilibre complexe.

Electrolyse. — A partir des matières premières citées précédemment j'ai pu constituer des bains à teneur croissante en CaO pour étudier l'évolution correspondante de l'alliage obtenu.

Les bains obtenus s'électrolysent facilement, sans effet d'anode en raison de leur teneur élevée en sel oxygéné et permettent l'obtention aisée de métal rassemblé en globules plus ou moins volumineux mais exempts de toute impureté saline. La récupération de l'alliage s'effectue en fin d'opération par concassage du bain figé et triage à la main. L'analyse de ces produits est effectuée selon la méthode classique pour les alliages légers de ce type. Le tableau III résume les résultats et les conditions de marche d'un certain nombre d'électrolyses caractéristiques choisies parmi toute une série d'expériences comparables.

Il ressort de ces essais que la teneur maxima en calcium des alliages que l'on peut obtenir dans de tels bains est voisine de 2 o/o. L'existence de cette limite est facilement expliquée si l'on rapproche ces expériences de celles qui ont été effectuées à partir d'alumine pure ou d'aluminate de sodium. En effet le produit de la décomposition électrolytique proprement dite est ici encore le sodium que l'on peut mettre en évidence en opérant avec une cathode refroidie. Or nous avons vu que le métal alcalin ne possédait pas un pouvoir réducteur suffisant pour décomposer l'alumine, à plus forte raison ne pourra-t-il réduire CaO. On pourrait penser qu'un processus analogue à celui qui permet l'obtention d'aluminium métal soit applicable au calcium : déplacement de l'oxygène de CaO par le fluor anodique et réduction par le sodium de CaF_2 formé. Mais une impossibilité thermodynamique s'élève puisque la chaleur de formation rapportée à un équivalent gramme du fluorure de calcium est plus élevée que celle du fluorure de sodium. La seule explication de la présence du calcium dans l'alliage semble résider dans l'observation expérimentale de la réduction alumino-thermique de la chaux. Cette opération est en effet possible, à température élevée, et conduit à des alliages contenant jusqu'à 25 o/o de calcium, en dépit des situations respectives des courbes de variation d'énergie libre de formation des deux oxydes, par le fait qu'elle s'accompagne de la formation exothermique d'aluminate de chaux. Dans le cas présent l'aluminium, résultant de la réduction du fluorure d'aluminium, ne peut opérer très activement la réduction de la chaux en raison d'une part de la température du bain qui est trop faible et d'autre part de la concentration initialement élevée en aluminate. Il s'établit en fait un état d'équilibre entre le métal et le bain, défini par les proportions relatives en calcium

TABLEAU III

Nos des essais	Rapport molaire $\frac{CaO}{Al_2O_3}$	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	Q^{AH}	U volts	θ °C	Produits obtenus Poids g.	Ca o/o	Présentation
1	1	$Al_2O_3.CaO$ . . 13,5 AlF_6Na_3 . . 86,5	Graphite (centrale).	40	4,8	120	3,4	960	4,7	1,1	Alliage Al/Ca en globules (région cathodique).
2	1,33	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 16,6 AlF_6Na_3 . . 83,4	Id.	10	1,2	20	2,7	995	0,225	1,78	Id.
3	1,33	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 23,0 AlF_6Na_3 . . 77,0	Id	20	2,4	20	4,2	1 000	1	0,6	
4	1,33	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 28,5 AlF_6Na_3 . . 71,5	Id.	20	2,4	20	4,2	1 000	0,550	0,5	Id.
5	1,66	$3Al_2O_3.5CaO$. 16,0 AlF_6Na_3 . . 84,0	Id.	40	4,8	40	3,9	980		1,0	
6	3	$Al_2O_3.3CaO$. 20,0 AlF_6Na_3 . . 80,0	Id.	40	4,8	40	4,2-5,0	910		1,0	Id.

dans l'alliage et dans la phase saline et qui correspond nécessairement à une valeur très faible du rapport des concentrations $\frac{[Ca]}{[Al]}$ dans l'alliage.

B. — Electrolyse de bains à base d'aluminates de chaux et d'halogénures de calcium.

a) *Bains de fluorure de calcium et aluminates de chaux.* — Le diagramme ternaire Al_2O_3-CaO-CaF_2 a été établi récemment par W. Eitel (53).

Les points de début de solidification des mélanges d'aluminate et de fluorure de calcium varient de façon progressive depuis le point de fusion de CaF_2 à 1 386° C (53) jusqu'à celui de l'aluminate $3Al_2O_3.4CaO$ utilisé qui est voisin de 1 580° C. J'ai pu expérimenter des mélanges contenant jusqu'à 97 o/o d'aluminate ; ceux-ci permettent encore l'obtention de métal à l'état de globules mais la récupération de ces derniers s'avère impossible en raison de la dureté du bain après solidification.

Dans certaines conditions très particulières, j'ai pu même électrolyser à 1 500° C l'aluminate $3Al_2O_3.5CaO$ seul et allier à une cathode liquide de cuivre de faibles quantités de calcium et d'aluminium.

Le tableau IV reproduit les conditions des essais permettant la séparation effective des produits cathodiques.

Les essais nos 1 et 2 montrent l'impossibilité d'employer les électrodes de graphite, même refroidies, lorsqu'on prépare des alliages riches en calcium. Il est bon de signaler que le carbure de calcium obtenu est très pur et ne contient en particulier pas de carbure d'aluminium. Ceci tend à prouver que la formation du calcium est d'origine électrolytique primaire alors qu'il n'en est pas de même pour l'aluminium.

Les essais nos 3, 4, 5 mettent en évidence la possibilité d'élaboration d'alliages Al/Ca à teneurs moyennes en calcium et aluminium, mais suscitent quelques remarques.

1° Tout d'abord l'importance prise par le silicium dans l'alliage paraît *a priori* anormale : en effet l'aluminate ne contient que 0,1 o/o de silice et le fluorure de calcium 0,2 o/o. En réalité on observe que la quantité totale de silicium séparé est, dans la majorité des cas, voisine de 0,500 g. et correspond à la réduction complète de la silice contenue dans le bain. Ainsi se trouvent réduites les dernières traces de silice alors que la teneur en aluminate est encore pratiquement inchangée. Cette observation est très importante car elle permet d'envisager une épuration systématique de matières premières brutes destinées à l'électrolyse.

Tableau IV

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus: Poids g.	Produits obtenus: Composition o/o	Produits obtenus: Présentation
1	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) 16,6 CaF_2 . . 83,4	Graphite (centrale).	10	1,2	10	2,6-3	1 385		CaC_2 pur.	Couche cathodique.
2	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).	10	1,2	10	2,5-3	1 385		CaC_2 pur.	*Id.*
3	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4	10	3,2-3,8	1 400	0,940	Al . . 20,0 Ca . . 25,0 Si. . . 55,0	Alliage Al/Ca/Si en globules (région cathodique).
4	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) 25,0 CaF_2. . . 75,0	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4	10	3,2-4,8	1 400	1	Al . . 25,5 Ca . . 25,0 Si. . . 49,5	*Id.*
5	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) 41,5 CaF_2. . . 59,5	Fer (centrale refroidie).	10	1,4	10	3,2-4	1 400		Analyse impossible.	Globules à haute teneur en silicium difficiles à séparer du bain.

2° Le rapport molaire $\frac{[Al]}{[Ca]}$ dans l'alliage obtenu est très voisin du rapport correspondant dans l'aluminate de départ. L'électrolyse n'affecte donc pas sélectivement un constituant, Al_2O_3 ou CaO, mais au contraire réduit complètement l'aluminate. En conséquence on ne peut craindre l'empâtement des bains par enrichissement relatif en l'un ou l'autre des oxydes constitutifs.

L'interprétation théorique de ces essais est relativement simple : l'aluminate est vraisemblablement dissocié en ions AlO_2^- et Ca^{++} ; ces derniers, déchargés cathodiquement, forment le calcium métal qui réduit à son tour l'anhydride donnant lieu à la formation d'aluminium qui s'intègre à la phase métallique diminuant ainsi l'activité du réducteur. Cette évolution se poursuit jusqu'à ce que soit atteint un état d'équilibre correspondant à l'égalité des potentiels chimiques des métaux dans chacune des phases. La séparation cathodique de nouvelles fractions de calcium assure la continuité de l'opération qui conduit finalement à l'élaboration d'un alliage de composition parfaitement définie.

b) *Bains de chlorure de calcium et aluminate de chaux.* — Le chlorure de calcium est, d'une façon générale, un mauvais dissolvant pour les oxydes métalliques ; avant d'aborder l'utilisation éventuelle de bains électrolytiques comportant ce sel de base, j'ai étudié les solubilités dans celui-ci de différentes variétés d'alumine et de l'aluminate commercial. J'ai pu vérifier que les solubilités de l'alumine calcinée et de l'aluminate commercial $3Al_2O_3$ 4CaO étaient pratiquement nulles entre 800° et 1 200° C. Par contre l'alumine précipitée présente une miscibilité sensible, bien qu'en apparence les additions de ce produit hydraté dans le chlorure fondu aient paru au début compromettre la stabilité du flux. Les solubilités exprimées en alumine o/o sont :

à 800° C	0,75 g. Al_2O_3 o/o
1 000° C	1,1 » » »
1 200° C	2,5 » » »

Un certain nombre de bains, toujours largement sursaturés en composé oxygéné, ont été expérimentés et ont fourni des alliages de compositions très diverses dont les plus typiques ont été rassemblés dans le tableau V.

Les résultats de l'essai n° 1 montrent la possibilité de fabrication de carbure de calcium à basse température, mais condamnent par là-même l'utilisation des cathodes de graphite pour l'élaboration d'alliages de calcium.

L'essai n° 2 a permis de réaliser une couche superficielle très adhérente qui, à l'observation micrographique, semble avoir diffusé dans

TABLEAU V

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp	Δ A/cm²	Q^{AH}	U volts	θ °C	Produits obtenus: Poids g.	Composition o/o	Présentation
1	Alumine précipitée . . 16 $CaCl_2$ . . 84	Graphite (centrale).	10	1,2	10	4-5	800		CaC_2 pur.	
2	*Id*	Fer (centrale, immergée).	20	2,4	20	4,7-5,2	975		$\frac{Ca}{Al} = \frac{1}{20}$	Dépôt métallique sur la cathode.
3	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	20	2,4	15	5-6	976	0,250	Ca . . . 85,0 Al . . . 15,0	(1) Alliage Al/Ca en couche cathodique continue.
								0,500	Ca . . . 29,0 Al . . . 71,0	(2) Alliage Al/Ca en globules dans le bain.
4	Alumine précipitée . . 14 CO_3Ca . . 14 $CaCl_2$ . . 72	Fer (centrale, refroidie).	20	2,4	10	5	1 000	0,100	Ca . . . 26,4 Al . . . 73,6	Alliage Al/Ca en globules dans le bain.

la phase sous-jacente; celle-ci présente l'aspect caractéristique du fer décarburé et bien cristallisé.

Dans l'essai n° 3 le refroidissement a été réglé de telle façon qu'il a été possible d'isoler simultanément le produit cathodique et le métal en équilibre avec le bain. Il ressort des résultats obtenus que le métal cathodique est très riche en calcium dont l'origine primaire s'affirme ainsi; libéré ensuite dans le bain il se met en équilibre avec celui-ci par réduction de l'alumine. On peut observer, en rapprochant les résultats des essais 3 et 4 que cet équilibre est bien défini.

L'essai n° 4 montre qu'il n'y a pratiquement aucun intérêt à rendre le bain basique par addition de carbonate de chaux car la fluidité du mélange diminue ainsi que le rendement de l'électrolyse et la composition de l'alliage n'évolue pas.

c) *Bains de chlorure et fluorure de calcium et aluminate de chaux.* — Les mélanges de chlorure et fluorure de calcium bénéficient à la fois du pouvoir dissolvant de CaF_2 et du bas point de fusion de $CaCl_2$. Le système des deux halogénures de calcium, étudié par Plato (54), présente un eutectique fusible à 650° C pour la composition CaF_2 : 14 o/o ; $CaCl_2$: 86 o/o. J'ai pu observer indirectement que la quantité d'aluminate mis en solution dans ces mélanges croît avec la teneur en CaF_2 du flux. En effet les bains utilisés dans les électrolyses comportent tous un large excès d'aluminate et j'ai pu, en agissant uniquement sur les concentrations en fluorure et chlorure de calcium, faire varier de façon continue la composition des alliages élaborés.

Le mode de récolte du métal qui nous est apparu le meilleur est le procédé de la cathode de contact. Celui-ci exige des dimensions de cuve importantes et un réglage de température très sévère, conditions auxquelles nous avons pu satisfaire en construisant un four à régulation automatique de grande capacité (poids de bain utilisable 8 à 10 kg.).

La récolte du métal en cours d'électrolyse pose un problème délicat car l'alliage est très inflammable et, de plus, l'oxydation affecte principalement le calcium produisant un enrichissement illusoire en aluminium. L'alliage, pêché au moyen d'une écumoire finement percée était recouvert immédiatement d'un couvercle métallique; l'ensemble était ensuite immergé dans le bain afin qu'il soit enrobé entièrement d'une couche saline destinée à le protéger de l'oxydation au cours du refroidissement. Ce mode de prélèvement bien imparfait occasionne des pertes inévitables, aussi, les poids de produits indiqués dans le tableau récapitulatif des différents essais ne représentent-ils qu'un minimum souvent largement dépassé.

Etant donné l'importance des bains il n'a pas été possible d'utiliser des produits parfaitement purifiés; en particulier le fluorure de calcium technique contient une proportion notable de silice qui est

nécessairement réduite avant l'alumine de sorte que la teneur en silicium de l'alliage est de l'ordre de 2 à 2,5 o/o.

Dans le tableau VI j'ai rassemblé uniquement les essais constituant l'étude « pré-industrielle » de l'élaboration électrolytique des alliages Al/Ca, éliminant volontairement les essais préliminaires effectués à l'échelle du laboratoire.

La confrontation de ces essais met en évidence l'accroissement de la teneur en aluminium de l'alliage avec l'élévation du taux de CaF_2 du flux, ce qui peut s'expliquer par une augmentation subséquente de la quantité d'aluminate mis en solution.

L'application de ces conclusions permet, étant donné un aluminate de calcium quelconque, de réaliser le bain convenant à la préparation d'un alliage Al/Ca de composition déterminée.

Il faut remarquer cependant que l'on ne peut dépasser 18 o/o à 20 o/o d'Al car l'accroissement du taux de fluorure de calcium du flux au delà de la valeur qui lui a été donnée dans l'essai nº 4 ne provoque pas de modification sensible de la composition de l'alliage et, de plus, entraîne une élévation de température dont l'influence sur le rendement est très néfaste.

Pour obtenir des alliages à plus forte teneur en aluminium il fallait accroître le rapport des concentrations $\frac{[Al]}{[Ca]}$ dans l'électrolyte sans risquer l'empâtement : la solution parut résider dans l'addition aux mélanges précédents du fluorure d'aluminium en proportions convenables.

C. — Electrolyse de bains à base d'aluminates de chaux et d'halogénures de calcium et aluminium.

Le support de base des bains étudiés est le mélange eutectique $CaF_2/CaCl_2$ auquel sont ajoutées des quantités croissantes de fluorure d'aluminium.

On dispose de deux facteurs pour faire varier le rapport $\frac{[Al]}{[Ca]}$ dans l'électrolyte : les concentrations en AlF_3 et en aluminate.

Le problème de l'épuisement simultané de la matière première sera entièrement résolu si le flux ne subit aucune modification apparente de composition. En fait j'ai pu observer au cours des essais mentionnés dans le tableau VII que les gaz anodiques ne contenaient pratiquement pas de chlore lorsque le bain était saturé en aluminate. Par contre lorsque la teneur en sel oxygéné s'affaiblit de façon continue il apparaît successivement du phosgène, puis un mélange de chlore et de phosgène, enfin du chlore pur.

Les matières premières utilisées dans ces essais sont identiques à

TABLEAU VI

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	Q Ah	U volts	θ °C	Produits obtenus: Poids g.	Produits obtenus: Al o/o	Produits obtenus: Présentation
1	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) . . 5,0 $CaCl_2$ . . . 81,8 CaF_2 . . 13,2 (eutectique $CaCl_2$/CaF_2 saturé en aluminate).	Cathode de contact en fer.	100	8	100	8-10	750-755	22	3,67	Alliage Al/Ca prélevé en surface sous la cathode.
2	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 5,0 $CaCl_2$ . . . 70,0 CaF_2 . . . 25,0 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	10	760-765	> 15	6,94	Alliage Al/Ca en couche épaisse sous la cathode formant « carotte ».
3	*Id.*	*Id.*	100	8	100	10	780-785	> 18	12,96	Carotte très bien formée (alliage Al/Ca).
4	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 9,0 $CaCl_2$ . . . 55,0 CaF_2 . . . 36,0 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	9-10	850-855	> 15	13,75	Alliage Al/Ca prélevé en surface sous la cathode.
	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 9,0 $CaCl_2$ . . . 55,0 CaF_2 . . . 36,0 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	9-10	850-855	> 18	18,55	*Id.*
5	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique). . . 9,0 $CaCl_2$ . . . 50,0 CaF_2 . . . 41,0 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	8-9	880	> 13	15,27 6,25	Globules d'alliage Al/Ca récupérés dans le bain après refroidissement. — Alliage prélevé sous la cathode.

TABLEAU VII

N^os des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	Q^{AH}	U volts	θ° C	Produits obtenus: Poids g.	Produits obtenus: Al o/o	Produits obtenus: Présentation
1	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) . . . 4,7 CaF_2. . . 12,2 $CaCl_2$ . . . . 74,4 AlF_3. . . . 8,7 (bain saturé en aluminate).	Cathode de contact en fer.	100	8	50	11	740	> 2	30,6	Alliage Al/Ca mal rassemblé.
2	*Id.*	*Id.*	100	8	50	10	800	> 5	37,9	Alliage Al/Ca bien rassemblé.
3	*Id.*	*Id.*	100	8	50	9	820	> 5	13,85	Alliage Al/Ca très bien rassemblé.
4	*Id.*	*Id.*	100	8	50	8-9	850	> 8	21,2	*Id.* (très bon rendement).
5	*Id.*	*Id.*	100	8	50	8 9	900	> 8	30,5	*Id.*
6	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) . . . 8,6 CaF_2. . . . 11,1 $CaCl_2$ . . . 68,4 AlF_3 . . . . 11,9 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	9-10	840	> 5	72,8	Alliage Al/Ca en globules dans le bain.
								> 5	8,3	Alliage Al/Ca recueilli sous la cathode.
7	$3Al_2O_3.4CaO$ (technique) . . . 4,8 CaF_2. . . . 11,4 $CaCl_2$ . . . . 69,7 AlF_3. . . . 14,1 (bain saturé en aluminate).	*Id.*	100	8	100	10	900	> 5	61,6	Alliage Al/Ca en globules dans le bain.

celles qui ont été employées dans les précédents donc assez impures. Cependant, la teneur en CaF_2 du bain étant assez faible, la proportion de silicium introduit dans l'alliage est minime ; souvent négligeable, elle ne dépasse jamais 0,6 o/o.

Les essais nos 1, 2, 3, 4, 5 mettent en évidence l'influence de la température.

Le calcul et les observations expérimentales montrent qu'à partir de 72 o/o d'aluminium, les alliages tombent au fond de la cuve, où ils subissent l'oxydation anodique ce qui est préjudiciable au rendement. On peut, dans ce cas, changer le type de cuve et adopter la cellule classique d'élaboration d'aluminium mais en remplaçant la sole de graphite par une masse métallique ; il convient en outre de ne pas employer un bain sursaturé qui pourrait abandonner un dépôt solide sur la cathode.

Le bain expérimenté dans l'essai no 7 a été calculé de façon que le rapport $\frac{[Al]}{[Ca]}$ dans l'alliage élaboré soit identique à celui existant dans l'aluminate. La valeur de ce rapport dans la matière première est de 1,04 ce qui correspondrait théoriquement à un alliage titrant 51,0 o/o d'aluminium et 49,0 o/o de calcium. Le métal effectivement obtenu titre 51,7 o/o d'aluminium répondant sensiblement aux conditions imposées.

D. — Conclusions générales sur l'électrolyse des aluminates de chaux.

L'ensemble expérimental présenté dans ce chapitre montre la possibilité d'obtention d'alliages très divers depuis les très basses teneurs en aluminium, obtenues dans les bains de chlorure de calcium et alumine hydratée, jusqu'aux très basses teneurs en calcium que permettent d'atteindre les bains de cryolithe et aluminate, en passant par une gamme complète d'alliages moyens élaborés dans les mélanges chlorofluorés à teneurs variables en aluminate.

Nous avons vu que ces électrolyses s'effectuent en général sans difficulté dans des cuves présentant certaines analogies avec les cellules d'élaboration de l'aluminium ou du calcium, selon la composition de l'alliage recherché.

Pour une production continue il est essentiel que la réduction électrolytique réalise un épuisement complet de l'aluminate afin que l'électrolyte ne s'enrichisse ni en chaux, ni en alumine, ni même en aluminates inférieurs. Un exemple de fabrication semblable à partir d'aluminate $3Al_2O_3.4CaO$ a été donné et d'autres préparations identiques, étudiées en vue de l'utilisation d'aluminates industriels, ont pu recevoir une solution satisfaisante.

CHAPITRE III

ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINATE DE BARYUM

Le problème de la préparation du baryum par voie électrolytique comme par voie chimique est dominé par la tendance que présente ce métal à former, par action sur ses oxydes et halogénures normaux, des sous-oxydes et sous-sels plus ou moins bien définis (55). Il parut intéressant de tenter sa préparation, soit à l'état de pureté, soit allié, à partir d'un sel oxygéné tel que l'aluminate, dans lequel l'oxyde BaO soit assez solidement engagé pour que la rétrogradation de la réduction ne soit plus possible.

L'aluminate de baryum n'a jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude électrolytique et de plus aucun renseignement sur sa solubilité dans les flux de fusion habituels ne figure dans la littérature. D'ailleurs le système $Al_2O_3.BaO$ lui-même n'a été que peu étudié (56-57).

Pour la préparation de ce sel j'ai employé la méthode de G. Grube et G. Heintz (58) qui consiste à faire réagir à 1 000° C, donc à l'état solide, le carbonate de baryum sur l'alumine en proportions équimoléculaires. En ce qui concerne le système Al/Ba on trouvera les renseignements nécessaires dans les travaux référencés sous les n° 59, 60, 61.

Méthode d'isolement des produits cathodiques. — Le choix des méthodes d'isolement des produits cathodiques est conditionné par deux facteurs principaux : la tendance à la carburation du baryum et son affinité particulière pour l'azote atmosphérique. En conséquence les cathodes de graphite ont été écartées au profit des électrodes de fer. Mais ce métal étant attaqué par l'aluminium aux températures supérieures à 680° C (62), il fallait refroidir suffisamment la cathode pour empêcher son attaque sans toutefois supprimer les échanges chimiques secondaires. J'ai donc réalisé une électrode dont le refroidissement puisse être réglé sur une grande marge de température par simple modification du courant d'eau qui la traverse. Celle-ci consiste en un petit cylindre de fer de 20 mm. de diamètre et de 25 mm. de hauteur, vissé à l'extrémité d'une cathode refroidie classique jouant uniquement le rôle d'amenée de courant et ne plongeant pas dans le bain.

Pour éviter la nitruration du baryum métal en fin d'électrolyse, le cylindre de fer était rapidement dévissé et plongé dans du toluène anhydre

A. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de baryum et de cryolithe.

ETAT D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET IONIQUE. — L'étude de la solubilité de l'aluminate $Al_2O_3.BaO$ dans la cryolithe n'a, à ma connaissance, jamais été entreprise, aussi ai-je dû déterminer cette constante. J'ai opéré empiriquement en maintenant le bain à température constante et en ajoutant progressivement de faibles quantités d'aluminate jusqu'à ce qu'apparaissent dans la phase liquide claire de petits cristaux solides. La solubilité limite à 1 000° C semble atteinte pour une proportion de 29,3 o/o d'aluminate (Al_2O_3 11,7 o/o). Cette dissolution ne doit guère modifier l'état ionique du solvant cryolithe auquel se superposent les produits de l'ionisation de l'aluminate : AlO_2^- (ou $Al_2O_4^{=}$) et Ba^{++}.

ELECTROLYSE. — Le choix des bains a porté sur les compositions présentant aux températures voisines de 950°-1 000°C un maximum de fluidité pour une teneur aussi élevée que possible en aluminate.

Le maintien de la température de marche est rendu très délicat par la présence de l'électrode refroidie et ce n'est que par un réglage simultané du débit d'eau dans la cathode et de la compensation d'inertie thermique sur le régulateur qu'un état d'équilibre de température durable peut être atteint.

Les électrolyses s'effectuent très facilement et l'effet d'anode n'apparaît jamais étant donné la teneur élevée en aluminate du bain. Le tableau VIII résume les conditions et résultats d'un certain nombre d'essais caractéristiques.

Quelques remarques générales s'imposent :

1) Tout d'abord aucun des essais mentionnés n'a permis l'isolement de baryum métal, même allié à d'autres métaux. Cependant les bains, concassés après électrolyse et refroidissement, ne présentent pas les couleurs caractéristiques violacées des sous-sels de baryum. L'absence de baryum n'est donc pas due à une recombinaison avec le bain mais à une non-production dont nous verrons les causes plus loin.

2) Tous les alliages obtenus contiennent des impuretés constituées en majeure partie par du silicium mais on peut remarquer comme précédemment que l'épuisement complet du bain en silice est réalisé alors même que la teneur en aluminate est encore très élevée.

3) La comparaison des électrolyses n°s 1, 2, 4, 7, qui ne diffèrent entre elles que par le refroidissement cathodique met en évidence les faits suivants :

a) La solubilité du fer dans l'aluminium à des températures relativement basses est un fait certain, illustré par les résultats des électrolyses n°s 1 et 2.

TAB

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	Q
1	$Al_2O_3.BaO$ . . . 16 AlF_6Na_3 . . . 84	Cathode centrale de fer faiblement refroidie.	20	2,4	20
2	*Id.*	Cathode centrale de fer moyennement refroidie.	20	2,4	20
3	*Id.*	Cathode centrale de fer fortement refroidie.	40	4,8	20
4	*Id.*	*Id.*	20	2,4	20
5	*Id.*	*Id.*	10	1,2	20
6	*Id.*	*Id.*	5	0,6	20
7	*Id.*	Cathode centrale de fer *très fortement* refroidie (cathode refroidie classique).	20	2,4	20

Remarque : La cathode de fer à refroidissement variable utilisée produit une ch
sique : les indications « faiblement, moyennement, fortement refroidie » n'ont d
partie non immergée de l'électrode.

volts	θ °C	Produits obtenus		
		Poids g.	Composition o/o	Présentation
,5-4	970	> 6	Al . . . . 67,2 Fe . . . . 24,0 Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 8,8	Couche cathodique très importante et parfaitement continue.
.4-5	980	> 6	Al . . . . 69,9 Fe . . . . 22,1 Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 8,7	*Id.*
5,3	980	0,300	Na pur. Al . . . . 89,1 Fe . . . . néant Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 10,45	1) Couche cathodique épaisse et continue. 2) Globules métalliques dans la région cathodique.
,5-5	980		Na. Al . . . . 81,0 Fe . . . . néant Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 18,8	1) Couche cathodique continue. 2) Globules métalliques dans la région cathodique.
,3-4	970	> 1	Na pur. Al . . . . 54,5 Fe . . . . néant Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 45,6	1) Film cathodique. 2) Globules métalliques dans la région cathodique.
3	970	> 2,5	Al . . . . 89,9 Fe . . . . néant Ba . . . . néant Impuretés (Si + C). 9,85	Globules métalliques formant gaine autour de l'électrode.
5,5	970		Na pur.	Couche cathodique importante.

température toujours inférieure à celle que provoquerait l'électrode refroidie clas-
une valeur relative entre elles et traduisent les variations du débit d'eau dans la

b) Le réglage du refroidissement permet d'arrêter l'électrolyse au stade primaire ou secondaire et d'obtenir la coexistence en proportions variables des phases correspondantes. Il ne fait donc aucun doute ici que le sodium soit d'origine primaire et l'aluminium produit par réaction secondaire.

4) La comparaison des essais n°s 2, 4, 5, 6, dans lesquels on a fait varier uniquement la densité de courant montre bien encore le caractère primaire du sodium que l'on retrouve abondamment lorsque sa « vitesse de formation » est supérieure à sa « vitesse de consommation » par la réaction secondaire et qui disparaît progressivement au profit de la phase secondaire lorsque la densité de courant diminue.

Les faits expérimentaux dégagés de ces essais permettent l'interprétation complète du phénomène dont la caractéristique essentielle est la non-participation du baryum à l'électrolyse.

En effet il semble que le potentiel de décharge du baryum ne lui permette pas de se déposer avant les autres métaux du bain, en particulier avant le sodium. D'autre part les affinités du sodium, qui vient d'être reconnu comme étant le produit primaire de l'électrolyse, pour le fluor et l'oxygène sont telles qu'il paraît incapable de réduire l'oxyde ou le fluorure de baryum qui pourrait être formé. Dans ces conditions on conçoit aisément que l'absence de baryum dans les produits cathodiques soit imputable à l'électrolyse même plutôt qu'à une dissimulation du métal à l'état de sous-sels.

B. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de baryum et d'halogénures de baryum.

L'échec des essais précédents étant dû à la présence d'un métal primaire incapable de réduire les composés de baryum introduits ou formés dans le bain, il parut intéressant de constituer un électrolyte dans lequel le baryum lui-même soit déchargé cathodiquement : les bains d'halogénures semblaient tout désignés, mais la formation des sous-sels devait rapidement nous faire renoncer à leur emploi.

Les mélanges binaires BaF_2, $BaCl_2$ présentent deux eutectiques intéressants : l'un à 80 moles o/o $BaCl_2$ et 20 moles o/o BaF_2, fond à 845° C, l'autre à 30 moles o/o $BaCl_2$ et 70 moles o/o BaF_2, fond à 945° C. J'ai pu vérifier que ces deux solutions eutectiques dissolvent respectivement 27,5 o/o et 14,5 o/o de leur poids d'aluminate à 1 000° C. On pourra se rendre compte d'après les indications du tableau IX que malgré les artifices de récupération cathodique à basse température utilisés il n'a pas été possible d'obtenir d'alliage Al/Ba ou de baryum métal.

Il est évident que dans ces essais le baryum est le produit de décomposition électrolytique primaire, mais son pouvoir réducteur est insuffisant pour qu'il puisse décomposer l'alumine. En effet, les éner-

TABLEAU IX

Nos des essais	Bains, Composition 0/0	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus: Nature	Produits obtenus: Remarques
1	$Al_2O_3.BaO$. 21,6 BaF_2 . . 13,6 $BaCl_2$ . . 64,8 (eutectique I P. F. 845°)	Cathode centrale de fer.	20	2,4	20	6-9	870	Sous-sels de baryum.	Les sous-sels envahissent progressivement tout le bain auquel ils confèrent une coloration violacée, plus intense dans la région cathodique.
2	*Id.*	Cathode de fer moyennement refroidie.	20	2,4	20	5-7	930	*Id.*	*Id.*
3	*Id.*	Cathode de fer très fortement refroidie (cathode refroidie classique).	20	2,4	20	6-9	930	*Id.*	*Id.*
4	$Al_2O_3.BaO$. 12,7 BaF_2 . . 57,8 $BaCl_2$ . . 29,5 (eutectique II P. F. 945°).	Cathode de fer moyennement refroidie.	20	2,4	20	5	1 000	*Id.*	*Id.*
5	*Id.*	Cathode de fer très fortement refroidie (cathode classique).	20	2,4	20	5-6	1 000	*Id.*	*Id.*

gies libres de formation des deux oxydes sont très voisines et, de plus, le métal se trouvant en solution dans les halogénures dès sa formation, ses propriétés réductrices sont encore très fortement diminuées. Aucun métal libre ne peut donc être isolé dans ces expériences et seule la formation des sous-sels violacés atteste l'existence de modifications chimiques dans l'électrolyte.

C. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de baryum et d'halogénures étrangers.

W. J. Kroll, dans une étude très complète (63) des différents procédés de préparation du baryum pur et allié, — et en particulier du procédé de Guntz — rapporte les résultats des investigations de Schriel infirmant l'opinion de ses prédécesseurs quant à l'existence du sous-oxyde de baryum. Il parut donc préférable de réduire les composés oxygénés du baryum en évitant soigneusement la formation des halogénures de ce métal. Cependant Schriel ne nie pas que le baryum métal et son oxyde présentent une certaine solubilité réciproque. Il faut donc renoncer à préparer le métal pur mais, par contre, l'obtention d'alliages est rendue possible par le fait que ceux-ci peuvent ne pas présenter de solubilité importante dans le bain.

Si nous envisageons la première partie du problème, c'est-à-dire la réduction des composés oxygénés du baryum, nous voyons dans le tableau des énergies libres de formation des oxydes que le magnésium, le calcium et le lithium peuvent convenir comme agents réducteurs.

Si nous envisageons le deuxième point, relatif à la solubilité du métal dans le bain, nous nous souviendrons que, parmi les métaux réducteurs signalés, le lithium est celui qui présente la plus faible solubilité dans son chlorure (43).

Parmi les trois réducteurs choisis le lithium semble donc le plus indiqué et il est permis de supposer que le fait, pour celui-ci, d'être allié au baryum, n'augmente guère son insolubilité dans les chlorure ou fluorure de lithium.

Les essais effectués dans cette voie et dont les caractéristiques et résultats sont rassemblés dans le tableau X, apportent une confirmation intéressante de ces hypothèses en même temps qu'un procédé simple de fabrication d'alliages de baryum à la pression atmosphérique.

Devant la réussite des électrolyses en bains de fluorure de lithium, j'ai essayé d'étendre ces résultats aux bains d'halogénures calciques et magnésiens : la formation d'alliage est alors difficile à réaliser, peu reproductible d'un essai à l'autre et d'un mauvais rendement. Le tableau X indique cependant deux essais parmi les plus intéressants.

TABLEAU X

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	Q_{AH}	U volts	θ °C	Produits obtenus Composition o/o	Présentation
1	$Al_2O_3.BaO$. 1,8 LiF . . . 98,2	Cathode de fer fortement refroidie	20	2,4	1,6	4	980		Film cathodique de Li et Ba.
2	*Id.*	*Id.*	20	2,4	1,6	4	920	Li . . . 87,1 Ba . . 8,9 Al. . . 4,0	Epaisse couche cathodique d'alliage Li/Ba/Al.
3	$Al_2O_3.BaO$. 8,6 LiC . . . 91,4	*Id.*	0	2,4	20		820		Film cathodique de Li et Ba.
4	$Al_2O_3.BaO$. 14,5 CaF_2 . . 12 $CaCl_2$ . . 73,5	Cathode de fer moyennement refroidie.	20	2,4	20	4-5	850	Ca . . 87,4 Al. . . 10,6 Ba . . . 1,7	Couche cathodique d'alliage Ca/Al/Ba.
5	Al_2O_3 BaO. 10 MgF_2 . . 35,5 $MgCl_2$ . . 54,5	Cathode de fer fortement refroidie.	20	2,4	10	4,7	880	Mg . . 89,4 Al. . . 7,69 Ba. . . 2,9	1) Film cathodique dans lequel on caractérise nettement le baryum. 2) Globules métalliques dans le bain.

Remarque : Les compositions de bains indiquées, correspondant à des solutions d'aluminates à la limite de saturation, ont été déterminées au préalable par analyse chimique de la phase liquide d'un bain sursaturé.

Les flux de fusion CaF_2-$CaCl_2$ et MgF_2-$MgCl_2$ correspondent l'un à l'eutectique fusible à 650°, l'autre au mélange équimoléculaire.

L'analyse chimique des alliages élaborés a posé un problème car il est impossible d'appliquer les méthodes classiques de dosage des éléments, en raison des incompatibilités que présentent ces différentes méthodes entre elles. J'ai mis au point un mode de dosage du lithium en présence d'aluminium, de magnésium et de métaux alcalino-terreux (18) dont l'originalité consiste en une séparation simultanée du calcium, du baryum et de l'aluminium en milieu alcoolique et sulfurique concentré ; l'insolubilisation de l'alumine est favorisée par la très faible ionisation de ce milieu et par la précipitation des sulfates alcalino-terreux. Le magnésium est séparé par précipitation à l'état de $Mg(OH)_2$ ($pH = 11$) au moyen d'une solution de baryte éliminée ultérieurement par le traitement sulfo-alcoolique. Le dosage du lithium sous forme d'acétate triple de zinc d'uranium et de lithium s'effectue ensuite facilement. J'ai pu rendre ce dosage plus économique en mettant au point un procédé de régénération des réactifs et une méthode de récupération des sels d'urane qui m'ont donné entière satisfaction (20).

L'observation des éléments du tableau X appelle une remarque très importante concernant les essais 1 et 2. Ceux-ci ont été poursuivis pendant un temps très court — 5 minutes — en raison du très bon rendement de l'opération qui entraîne une consommation rapide de l'aluminate dont l'absence déclenche ensuite « l'effet d'anode ». La faible solubilité de l'aluminate — 1,8 o/o — dans le fluorure de lithium est la cause principale de cette marche délicate, mais cet inconvénient n'affecte que les essais de laboratoire car il est aisé de maintenir un taux constant en aluminate dans une cuve de grande capacité. Les essais 4 et 5 dont les bains sont plus riches en aluminate offrent une voie d'extension de la méthode mais la comparaison des rendements des essais 2 d'une part et 4-5 d'autre part montre bien le rôle essentiel du lithium.

D. — Conclusions générales sur l'électrolyse de l'aluminate de baryum.

La confrontation des résultats expérimentaux exposés dans les derniers paragraphes nous conduit à diverses conclusions d'une portée très générale et de grande importance pour l'élaboration d'alliages de baryum en cuve électrolytique.

— En premier lieu, la matière première contenant le baryum doit être un sel oxygéné ; la formation de sous-oxydes est en effet moins importante que celle des sous-halogénures et la combinaison d'un anhydride à l'oxyde BaO diminue encore la solubilité du métal dans celui-ci.

— Dans la composition du support salin généralement constitué d'halogénures on doit préférer les fluorures aux chlorures.

— Parmi les métaux réducteurs utilisables, le lithium est certainement celui qui permet le meilleur rendement en raison de l'insolubilité des produits élaborés dans les sels de lithium.

L'observation de ces règles générales, qui m'ont été enseignées par les très nombreux échecs subis dans cet ordre de recherches, m'a permis de proposer une méthode d'élaboration d'alliages de Ba avec différents métaux légers susceptible d'applications importantes en raison de la simplicité du matériel mis en œuvre et du haut rendement de l'opération électrolytique.

CHAPITRE IV

ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINATE DE MAGNÉSIUM

Le but des recherches entreprises sur l'électrolyse de l'aluminate de magnésium est l'étude de la possibilité et éventuellement des meilleures conditions de l'élaboration d'alliages à partir de ce minerai complexe d'aluminium et magnésium. De plus l'interprétation des nombreuses expériences effectuées et leur confrontation avec les essais décrits précédemment, apportent une contribution importante à la connaissance du mécanisme intime de l'électrolyse à haute température.

L'électrolyse du spinelle de magnésie n'a, à ma connaissance, jamais été étudiée et les travaux les plus importants concernant le système $Al_2O_3 . MgO$ sont assez anciens (64) ; on peut supposer qu'en raison du caractère nettement basique de la magnésie, la liaison entre l'anhydride Al_2O_3 et l'oxyde MgO est relativement forte, conférant ainsi au composé une grande stabilité.

J'ai préparé le spinelle selon les trois méthodes habituellement recommandées : fusion simultanée à 1 000° C d'alumine et de magnésie dans un flux d'acide borique, suivie de la séparation de B_2O_3 par l'acide chlorhydrique (65), frittage à 1 700° C du mélange stœchiométrique Al_2O_3-CO_3Mg (66), fusion à 2 100° C dans un four Tammann des deux oxydes (67). Les produits ainsi obtenus ont des propriétés électrochimiques tout à fait semblables.

On peut, si l'on se réfère au diagramme d'état du système Al/Mg, envisager *a priori* l'obtention d'alliages, ou de l'un des deux métaux à l'état de pureté mais en aucun cas la formation simultanée, en phases distinctes, d'aluminium et de magnésium.

Les méthodes d'isolement des produits cathodiques sont identiques à celles qui ont été décrites dans les chapitres précédents.

TABLEAU XI

Nos des essais	Bains Composition 0/0	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus		
								Poids g.	Mg 0/0	Présentation
1	$Al_2O_3.MgO$ 15 AlF_6Na_3 . 85	Graphite centrale.	10	1,2	20	2-3	975°	> 1	0,8	Alliage Al/Mg en globules (région cathodique).
2	*Id.*	Graphite (creuset).	10	0,2 à 0 5	20	1,7-2,5	975°	> 1	0,65	*Id.*
3	*Id.*	Fer (centrale refroidie).	10	1,4	20	3-3,5	980°			On obtient uniquement du sodium métallique sur la cathode.

A. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de magnésie et de cryolithe.

État d'équilibre chimique et ionique. — La littérature scientifique ne comporte aucun renseignement sur la solubilité de l'aluminate de magnésie dans la cryolithe et j'ai dû, pour guider mes essais électrolytiques, entreprendre l'étude du système $Al_2O_3.MgO$-AlF_6Na_3. J'ai utilisé la méthode expérimentale qui m'avait permis l'établissement des diagrammes d'état de systèmes semblables à base d'aluminates de soude et j'ai pu ainsi explorer la région comprise entre o et 20 o/o environ d'$Al_2O_3.MgO$. La figure 3 reproduit ce diagramme dont on peut estimer à $\pm$ 5° la précision des indications thermométriques. Sur la figure 4 sont reportées les courbes représentatives des systèmes Al_2O_3-AlF_6Na_3 et $Al_2O_3.MgO$-AlF_6Na_3, tracées en fonction du pourcentage en Al_2O_3 dans le flux. On voit ainsi que la combinaison de l'alumine avec la magnésie ne favorise pas, bien au contraire, sa solubilité dans la cryolithe.

A priori, l'état ionique de tels mélanges sera voisin de celui que nous avions déjà observé dans les essais similaires avec flux de cryolithe et caractérisé par la présence majoritaire d'ions Na^+ ; la dissociation partielle de l'aluminate semble cependant effective (42) mais la concentration des cathions Mg^{++} ne peut être très élevée.

Electrolyse. — J'ai voulu, dans ces essais, délimiter les possibilités de ces bains, apparentés aux bains de cuve à Al, pour la préparation d'alliages et, sur le plan théorique, définir les rôles respectifs dans le processus électrolytique du flux de fusion et de l'aluminate dissous.

Les mélanges étudiés ont été choisis de telle façon qu'ils possèdent, au début de l'essai, la composition

Fig. 3. — Diagrammes d'équilibre des systèmes d'aluminate de magnésie et de cryolithe.

eutectique. En effet, étant donnée l'allure rapidement ascendante de la branche du liquidus correspondant aux teneurs en aluminate supérieures à 15 o/o il n'est pas possible de partir, comme cela avait été fait précédemment, d'une composition légèrement hyper-eutectique. La température de fusion du bain aura donc tendance à s'élever au cours de l'électrolyse. Une température de 975° C, maintenue constante, permet d'électrolyser ces bains avec un bon rendement pendant un temps suffisant (2 heures) pour obtenir un échantillon susceptible d'être analysé dans de bonnes conditions.

Le tableau XI résume en 3 essais types les résultats les plus saillants d'un certain nombre d'expériences dont la reproductibilité est apparue remarquable.

Les essais nos 1 et 2, effectués dans des conditions voisines de celles de l'électrolyse technique des bains d'alumine-cryolithe, montrent qu'il existe un rapport d'équilibre entre Al et Mg qui ne peut, en aucun cas, être dépassé.

L'essai n° 3 d'autre part permet, selon les conditions du refroidissement, de « figer » en quelque sorte la réaction primaire paralysant partiellement ou totalement les échanges secondaires ; le produit primaire est ici encore le sodium, fourni uniquement par le solvant.

L'interprétation des résultats peut être envisagée comme suit : les ions Na^+ dont le potentiel de décharge est vraisemblablement le plus faible et dont la concentration dans le bain est la plus forte sont libérés les premiers formant un film de sodium métal. Parallèlement les anions F^- déchargés à l'anode assurent une régénération continue de fluor naissant. L'aluminate dissous est alors soumis, de la part des produits primaires, à des réactions d'at-

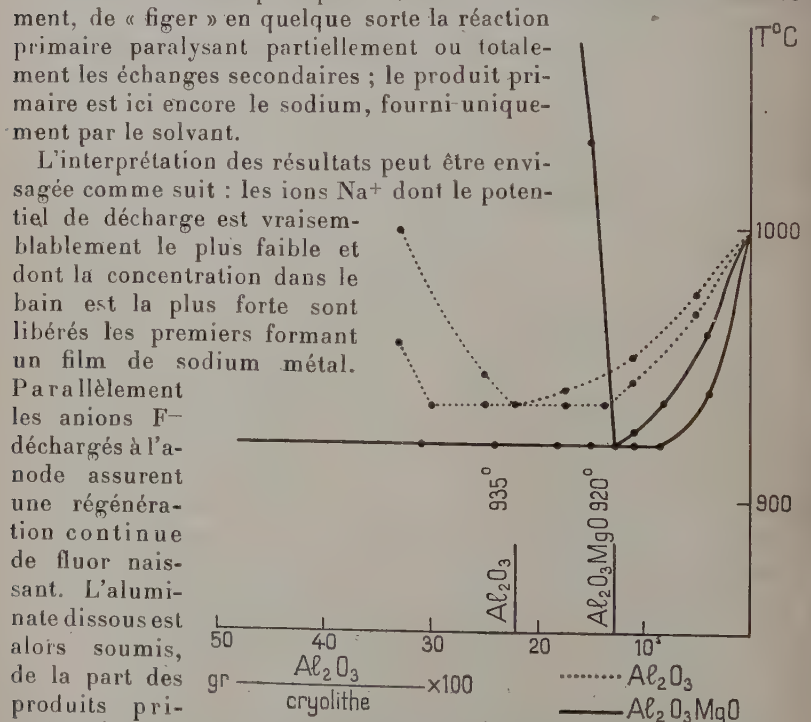


Fig. 4. — Diagrammes d'équilibre des ystèmess d'aluminate de magnésie et de cryolithe.

taque qui, du point de vue énergétique, sont sensiblement les mêmes que celles pouvant affecter les oxydes purs.

Si l'on se reporte au tableau des énergies libres de formation on observe, et ceci est corroboré par les résultats de nos essais sur Al_2O_3 et sur $Al_2O_3.Na_2O$, que le sodium ne peut dans les conditions de l'électrolyse réduire Al_2O_3; *a fortiori* ne pourra-t-il réduire MgO. Par contre, les réductions des fluorures AlF_3 et MgF_2 mettent en jeu des variations d'énergie inférieures à celle que libère la formation de NaF d'une part et, d'autre part, le fluor gazeux est susceptible de déplacer l'oxygène des oxydes Al_2O_3 et MgO pour former les fluorures correspondants.

La réaction secondaire immédiate est donc la fluoruration des oxydes élémentaires de l'aluminate suivie de la réduction, par le sodium, des fluorures formés, proportionnellement à leurs énergies libres de formation et à leurs concentrations molaires. Etant donné, d'une part, le faible écart entre les énergies libres de formation de NaF et MgF_2 comparativement à celui qui existe entre les valeurs correspondantes de NaF et AlF_3, d'autre part la disproportion entre les concentrations en AlF_3 et MgF_2, il est évident que le rapport d'équilibre $\frac{Mg}{Al}$ dans l'alliage ne peut être que très faible.

Ce schéma de l'électrolyse normale explique la formation d'un alliage cathodique pauvre en magnésium et de gaz anodiques pratiquement exempts de fluor. L'électrolyse anormale, avec effet d'anode, n'apparaît que pour des teneurs insuffisantes en aluminate dans l'électrolyte.

B. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de magnésie et d'halogénures magnésiens.

a) *Bains de fluorure de magnésium et aluminate de magnésie.* — Le point de solidification du fluorure de magnésium est 1 221° C, mais il est relativement difficile, dans un four ouvert, d'opérer la fusion de ce sel car, sa densité étant très faible, le produit pulvérulent est littéralement « soufflé » hors du creuset, même si celui-ci est fermé par un bloc de graphite. Il convient donc de le « clinkeriser » au préalable et d'ajouter au premier lit de fusion obtenu de faibles charges de produit aggloméré; on obtient ainsi un bain clair, susceptible de fournir un support intéressant pour l'électrolyse de l'aluminate. En effet il est important, pour mettre en évidence le processus électrolytique de la réduction de l'aluminate, de pouvoir constituer un électrolyte ne contenant, à l'état de sels, d'autres métaux que Al et Mg.

La solubilité du composé $Al_2O_3.MgO$ dans le fluorure de magnésium est assez élevée et j'ai pu constituer des bains homogènes conte-

nant jusqu'à 15 o/o de sel dissous. Ceci est d'un grand intérêt si l'on observe que la solubilité de la magnésie n'atteint pas 1 o/o dans les mêmes conditions.

Le tableau XII résume les données et principaux résultats d'un certain nombre d'essais effectués dans des conditions différentes d'isolement du métal.

L'essai n° 1 montre qu'à la température de 1 250° C les réactions de carburation sont très efficaces et affectent les deux métaux libérés.

L'essai n° 2 montre la possibilité de former un alliage Al/Mg mais celui-ci est difficilement détachable de la cathode et souillé de fer.

Les essais n°s 3 et 4 résolvent le problème technique de la préparation des alliages Al/Mg dans les bains à base d'aluminate et permettent d'envisager un procédé industriel d'extraction électrolytique simultanée des métaux contenus dans le spinelle.

L'interprétation théorique de la formation de ces alliages doit être abordée avec l'aide du tableau des constantes thermodynamiques qui met immédiatement en évidence un certain nombre d'impossibilités et nous fait entrevoir comme seul admissible le processus suivant, tout à fait conforme aux théories de J.-L. Andrieux : décharge primaire des ions Mg^{++} formant du magnésium métal qui réduit à son tour l'oxyde Al_2O_3, constituant ainsi un alliage à teneur croissante en aluminium. L'évolution de la composition de l'alliage se poursuit jusqu'à ce que soit atteinte l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases. La production continue de magnésium permet la réduction continue d'Al_2O_3 mais la composition de l'alliage est bien définie et dépend essentiellement de l'activité de Al_2O_3 dans le bain.

J'ai voulu apporter à ces déductions théoriques une confirmation expérimentale :

— Sur le caractère primaire de la décharge du magnésium l'essai n° 5 est concluant; cependant on peut critiquer sa valeur en raison de l'insolubilité de l'aluminium dans le plomb, mais un examen approfondi montre qu'il ne serait pas possible d'allier du magnésium métal au plomb situé sur la sole si celui-ci n'était d'origine primaire car, formé au sein du bain par réaction secondaire, il se rassemblerait et brûlerait en surface.

— L'essai n° 6 qui permet d'isoler les produits cathodiques sans risque d'oxydation plus ou moins sélective permet de fixer assez précisément le rapport $\frac{[Mg]}{[Al]}$ correspondant à l'alliage d'équilibre. En effet, si nous supposons négligeables les différences entre les affinités intermétalliques de Al et Mg pour Cu, nous sommes en droit de penser que la valeur du rapport $\frac{[Mg]}{[Al]}$ dans l'alliage ternaire correspond bien à celle du rapport existant dans le produit binaire en équilibre avec le bain.

TABLEAU XII

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus Poids g.	Composition o/o	Présentation
1	$Al_2O_3.MgO$. 15 MgF_2 . . . 85	Graphite (centrale).	10	1,2	20	1,7-2,2	1 250			Mélange cristallisé de carbures de Mg et Al.
2	*Id.*	Fer (centrale, refroidie).	10	1,4	20	5-7	1 250			Alliage Al/Mg adhérant fortement à la cathode.
3	*Id.*	Graphite (centrale, refroidie).	10	1,2	20	5-7	1 220	> 0,2	Mg. . 26 Al . . 73,5 Si . . 0,5	Alliage Al Mg en fins globules dans la boule cathodique.
4	*Id.*	*Id.*	20	2,4	20	6,5-8	1 250	> 0,5	*Id.*	*Id.*
5	*Id.*	Plomb (liquide [100 g.]).	20	1	20	3,5-5	1 265	2,23	Mg. . 2,25 Pb . . 97,7	Alliage binaire Pb/Mg.
6	*Id.*	Cuivre (liquide [100 g.]).	20	1	20	2-3,5	1 265	2,3 2,1	Mg. . 2,3 Al . . 2,1 Cu . . 95,6	Alliage ternaire Cu/Al/Mg.

b) *Bains de chlorure de magnésium et aluminate de magnésie.* — Parmi les sels de magnésium susceptibles de fournir un support pour la constitution de bains électrolytiques à bas points de fusion, le chlorure de magnésium fusible à 712° C et facilement électrolysable semble intéressant. Malheureusement son pouvoir dissolvant vis-à-vis des oxydes métalliques est très faible. J'ai déterminé la solubilité à 750° C du composé $Al_2O_3.MgO$ dans le chlorure pur fondu selon la méthode décrite au chapitre II, paragraphe B (*b*); celle-ci atteint 0,45 o/o en aluminate.

A priori, on ne pouvait espérer former d'alliages riches en aluminium par électrolyse de tels bains. Néanmoins j'ai voulu, sur cet exemple particulièrement frappant, m'assurer du bien-fondé de la relation quantitative que je supposais exister entre les compositions de la phase liquide du bain et de l'alliage obtenu.

J'ai effectué quelques électrolyses, dont le tableau XIII donne les caractéristiques, en solutions sursaturées, en partant d'excès d'aluminate arbitrairement fixés.

Les essais n°s 1, 2, 3, 4 présentent une constance remarquable dans la composition de l'alliage, et apportent la confirmation des théories exposées précédemment.

L'essai n° 5 dont l'électrolyte est, au départ, à la limite de saturation, fournit un alliage beaucoup moins riche en Al. Or la quantité totale d'aluminate (8 g.) est telle que le bain en contient encore une certaine proportion en fin d'électrolyse; il semble donc que la composition de l'alliage se soit ajustée sur la composition de l'électrolyte au fur et à mesure de son évolution.

L'essai n° 6, que j'ai effectué avec l'espoir de reculer les limites de concentration d'équilibre de l'alliage en augmentant la concentration en alumine, prouve, par son échec, que la solubilité de celle-ci est plus faible encore que celle du spinelle.

c) *Bains de chlorure et fluorure de magnésium et aluminate de magnésie.* — Il paraissait intéressant de réunir les qualités dissolvantes de MgF_2 et la bonne fusibilité de $MgCl_2$ en constituant des bains complexes. J'ai donc étudié divers mélanges d'halogénures, à teneur aussi forte que possible en MgF_2, dont les points de fusion ne soient pas trop élevés, afin d'éviter en particulier la distillation du chlorure.

Le mélange à 9 o/o MgF_2 et 91 o/o $MgCl_2$ fond très bien au voisinage de 660° C et semble représenter un minimum dans le système $MgCl_2$-MgF_2. Malheureusement ce bain ne possède pas un pouvoir dissolvant plus favorable que celui de $MgCl_2$. J'ai en effet déterminé, par la même méthode que précédemment, la solubilité limite à 700° C du composé $Al_2O_3.MgO$ et j'ai pu observer qu'elle ne dépassait pas 0,75 o/o.

Le mélange équimoléculaire (39,5 o/o MgF_2 ; 60,5 o/o $MgCl_2$) fusi-

TABLEAU XIII

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	Δ A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus		
								Poids g.	Al o/o	Présentation
1	$Al_2O_3.MgO$ 16,5 $MgCl_2$ . . 83,5	Graphite (centrale).	20	0,8	40	6	780	5,570	3,5	Alliage Al/Mg en globules volumineux dans le bain.
2	$Al_2O_3.MgO$ 13 $MgCl_2$ . . 87	*Id.*	20	0,8	40	3,9-4	780	> 5	3,75	*Id.*
3	$Al_2O_3.MgO$ 9 $MgCl_2$ . . 91	*Id.*	20	0,8	40	4,2-4,7	780	> 4	3,75	*Id.*
4	Al_2O_3 MgO 4 $MgCl_2$ . . 96	*Id.*	20	0,8	40	4	780	> 5	3,72	*Id.*
5	$Al_2O_3.MgO$ 0,5 $MgCl_2$ . . 99,5	*Id.*	20	0,8	40	5-8	780	1,5	0,5	*Id.*
6	Al_2O_3 . . 4,5 MgO . . 1,25 $MgCl_2$ . . 94,25	*Id.*	20	0,8	40	3,5-3,7	980	2,1	1,04	Alliage Al/Mg pêché en surface en cours d'électrolyse.
									0,5	Alliage Al/Mg récupéré dans le bain en fin d'électrolyse.

ble à 850° C est difficile à préparer et ne présente pas de propriétés dissolvantes très marquées pour l'aluminate.

D'une façon générale nous devons remarquer que le pouvoir dissolvant des mélanges d'halogénures magnésiens vis-à-vis de l'aluminate correspondant ne croît pas avec l'augmentation de la concentration en fluorure, ce qui limite énormément leur intérêt pratique pour l'électrolyse.

C. — Electrolyse de bains à base d'aluminate de magnésie et de fluorures doubles alcalino-magnésiens.

C'est un fait très général que les mélanges de fluorures donnent des bains fondus beaucoup plus stables et faciles à préparer que les chlorures doubles ou mélanges chlorofluorés. J'ai constitué des bains mixtes contenant en plus de MgF_2 les fluorures alcalins KF, NaF, LiF et j'ai observé entre ceux-ci une différence de comportement remarquable.

KF est hygroscopique et ne donne pas facilement un bain clair; NaF par contre permet de constituer des flux relativement bien fusibles et dont le pouvoir dissolvant est notable; il en est de même de LiF qui forme un eutectique à 53 o/o LiF et 47 o/o MgF_2 fusible à 718° C. Mais le comportement électrolytique de ces sels supports est extrêmement différent et le tableau XIV permet d'effectuer une confrontation intéressante.

Pour interpréter les essais n°s 1, 2, 3, 4, il faut se souvenir que le mélange de sels formant support est voisin de celui qui est utilisé pour la préparation du magnésium dans le procédé de l'American Magnesium Corporation (68). Grube et ses collaborateurs (69) ont étudié le processus électrolytique dans les mélanges $x MgF_2$, $y NaF$ et ont montré que la formation de sodium perturbe l'élaboration du magnésium lorsque le bain contient du fluorure de sodium libre, c'est-à-dire lorsque le rapport molaire $\frac{NaF}{MgF_2}$ dans le bain est supérieur à 1. Dans les essais n°s 1 et 2 j'ai voulu obtenir un bain parfaitement neutre en choisissant la composition équimoléculaire; malgré tout j'obtiens principalement du sodium et des carbures de Mg et Al bien caractérisés.

D'après Grube le complexe MgF_3Na serait ionisé selon :

$$MgNaF_3 \rightarrow Mg^{++} + NaF_3^{=}.$$

Il semble qu'il ne puisse en être ainsi, et cette opinion rejoint celle de Drossbach (43), étayée par des mesures de tension de polarisation, puisque le produit primaire est certainement ici le sodium. Il s'ensuit

TABLEAU XIV

Nos des essais	Bains Composition o/o	Cathode	I Amp.	A/cm²	QAH	U volts	θ °C	Produits obtenus Poids g.	Composition o/o	Présentation
1	$Al_2O_3.MgO$. 5 $MgF_2.NaF$. 95	Graphite (centrale).	10	1,2	10	3,7-3,9	1 000		Na + carbures (Al-Mg)	Na brûle en surface et provoque la rupture des cathodes. Pas d'alliage mais une couche cathodique de carbure d'Al et de Mg.
2	$Al_2O_3.MgO$. 13 $MgF_2.NaF$. 87	*Id.*	10	1,2	10	2,6-3	1 000		Na + carbures (Al-Mg)	*Id.*
3	$Al_2O_3.MgO$. 14 $MgF_2.NaF$.	*Id.*	10	1,2	20	6-7	865		Na + carbures (Al-Mg)	Na s'accumule sous la cathode.
4	*Id.*	Fer (immergée).	10	1,4	10	6-7	860		Na.	Il se forme une boule cathodique qui contient le Na métal.
5	$Al_2O_3.MgO$. 16,5 Eutectique $LiF-MgF^2$. 83,5 53 47	Graphite (centrale).	10	1,2	20	2,6-3,4	850	4	Mg . . 65,0 Al . . 35,1 Li . . traces	1) Globules d'alliage Al/Mg dans le bain.
									Mg . . 96,5 Al . . 3,4 Li . . traces	2) Couche cathodique importante d'alliage Al/Mg.
6	*Id.*	*Id.*	20	2,4	20	8-9	810	0,8	Mg . . 96,5 Al . . 2,9 Impuretés (C) 0,5 Li . . traces	Alliage Al/Mg recueilli en masse importante sous la cathode.

une chaîne de réactions secondaires : réduction de MgF_2 par le sodium, suivie de la réduction de l'anhydride Al_2O_3 par le magnésium et complétées par la régénération par le fluor anodique des fluorures, susceptibles d'être à leur tour réduits par le sodium. Le déroulement de ce processus est extrêmement rapide par suite d'un déplacement continuel de l'équilibre provoqué par la très grande activité des réactions de carburation des métaux libérés (phase tertiaire). L'étape secondaire semble gagnée de vitesse par la décharge primaire et par la carburation ce qui provoque la coexistence des seules phases primaire et tertiaire observées dans mes électrolyses.

Les essais n°s 3 et 4 utilisent un bain beaucoup plus alcalin $\left(\frac{NaF}{MgF_2} = 2\right)$ et montrent des résultats comparables mais avec une prééminence marquée du dépôt de sodium. Dans l'essai n° 4 j'ai voulu supprimer la carburation par l'emploi d'une cathode de fer immergée, vissée dans une baguette de graphite. Ce dispositif permet d'éviter l'oxydation du fer au niveau du bain et la pollution subséquente de l'électrolyte. Dans cette expérience, la formation d'une boule cathodique protège le sodium et paralyse le déroulement normal des réactions secondaires dont l'activité est très fortement diminuée par la suppression du déplacement d'équilibre dû à la carburation.

Les essais n°s 5 et 6 font entrevoir une possibilité intéressante de préparation d'alliages Al/Mg purs puisqu'il n'apparaît pratiquement aucune consommation de lithium au cours de l'électrolyse : l'emploi du fluorure de lithium, produit onéreux, est alors économiquement concevable en raison de l'usure minime subie par ce produit, réduit au rôle de solvant. De plus, les bains utilisés ont une densité inférieure à celle du produit élaboré qui peut être récolté au fond de la cuve comme cela se pratique pour l'aluminium.

Enfin la non-participation, réelle ou apparente, du flux au processus électrochimique permet le réglage sur une très grande échelle du rapport $\frac{[Mg]}{[Al]}$ dans le bain, offrant ainsi la possibilité d'obtention d'alliages de nuances très variées.

D. — Conclusions générales sur l'électrolyse de l'aluminate de magnésie.

L'ensemble des résultats exposés dans les paragraphes précédents montre qu'il est possible d'obtenir pratiquement, par un choix de bains judicieux, des alliages de toutes compositions s'étageant jusqu'aux limites mêmes de pureté des constituants.

On peut distinguer 3 classes principales d'alliages auxquelles correspondent des types de bains bien déterminés.

1. Alliages à basse teneur en magnésium, — Mg o/o $<$ 0,8-1 — élaborés à partir de bain d'aluminate et de cryolithe.

2. Alliages à teneurs moyennes en aluminium et magnésium, — 1 $<$ Mg o/o $<$ 96-97 — obtenus dans des bains à base d'aluminate dissous dans MgF_2 ou $MgF_2 + LiF$.

3. Alliages à haute teneur en magnésium, — Mg o/o $>$ 96-97 — préparés à partir de bains d'aluminium et $MgCl_2$.

A l'intérieur des limites indiquées pour chaque catégorie on peut obtenir la composition désirée par modification des proportions des constituants du bain et concurremment des conditions de température, de tension, etc.

Sur le plan technique, l'élaboration de ces alliages est relativement aisée puisqu'elle s'apparente, quant aux dispositifs employés, à celle des métaux purs Al et Mg.

Seul le procédé utilisant les bains de fluorure de magnésium pur présente des difficultés techniques spéciales dues à l'obligation de maintenir une température élevée et aux risques qu'entraîne l'extraction d'un métal éminemment oxydable à cette température.

COMMENTAIRES GÉNÉRAUX. RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I. — Commentaires généraux. Interprétation des phénomènes

L'application de la méthode de synthèse électrolytique de J.-L. Andrieux m'a permis de traiter dans son ensemble le problème de l'utilisation des aluminates courants comme source de métal. Elle m'a conduit soit à l'élaboration d'aluminium pur, soit à la préparation d'alliages légers de différentes natures.

Cependant les aluminates ne sont fusibles qu'aux températures élevées, souvent voisines de 2 000° C et jamais inférieures à 1 350° C, et j'ai dû, dans la plupart des cas, utiliser des fondants permettant d'abaisser sensiblement la température d'électrolyse. Ces flux auxiliaires et principalement la cryolithe, jouent un grand rôle dans les processus d'élaboration. A cet égard, j'ai pu montrer que le comportement du fluoaluminate de sodium à l'état fondu était comparable à celui de tout aluminate normal, et qu'il pouvait être considéré comme une solution ionisée du fluorure alcalin dans le fluorure d'aluminium. Cette interprétation est susceptible d'être généralisée à un grand nombre de complexes dont la constitution est voisine de celle des fluoaluminates : halogéno-sels et chalkogéno-sels métalliques principalement.

A l'image de la cryolithe, ces composés complexes présentent deux

caractéristiques essentielles : une affinité importante entre les sels simples qui les constituent, caractérisée par une énergie de combinaison élevée, d'une part, et une différence profonde d'ionisation entre ces mêmes sels, d'autre part. A l'origine ces deux caractères proviennent d'une même cause : l'écart important existant entre les électroactivités des métaux constitutifs des sels simples associés.

Le pouvoir dissolvant de ces composés et les propriétés réductrices de leur cathion sont les caractéristiques essentielles qui peuvent déterminer leur emploi en électrolyse ignée ; à ce double titre la cryolithe est très précieuse et apparaît parmi les halogéno-sels comme l'équivalent du borax parmi les oxy-sels.

Les processus d'électrolyse des différents bains utilisés se ramènent donc tous au schéma classique proposé par J.-L. Andrieux que nous généraliserons ainsi : décharge électrolytique primaire du cathion le plus électropositif du bain et réduction, par le métal libéré, des sels — anhydride, halogénures... — constituant le radical acide. Selon la nature des métaux constituant le cathion ou le radical acide et les possibilités de déplacements mutuels qu'ils offrent, on obtient soit le métal le plus électropositif déposé par la réaction primaire, soit le métal ou le métalloïde libéré par la réduction du radical acide, soit un alliage ou composé défini des deux éléments.

II. — Résumé et conclusions

Un certain nombre d'études préliminaires, dont les résulats ont été publiés antérieurement, ont permis d'aborder le problème posé avec une expérience profitable et de mettre au point les méthodes expérimentales utiles à sa résolution. Ces travaux comportent :

1) La mise au point d'un dispositif de régulation de température de l'installation d'électrolyse.

2) Une étude approfondie de la cryolithe et des formes de son altération au contact de l'air, effectuée principalement par analyse radiocristallographique.

3) La mise au point de plusieurs méthodes d'analyse originales nécessaires à la résolution de certains problèmes d'évolution de bains ou d'alliages.

4) La réalisation de préparations originales de matières premières et plus particulièrement de l'aluminate $3Al_2O_3.5CaO$ sous contrôle des méthodes classiques d'analyse chimique et radiocristallographique.

A. *Aluminates de sodium.* — J'ai établi les diagrammes d'équilibre des mélanges binaires d'aluminates de sodium et de cryolithe et mis en évidence des points d'eutexie à température relativement

basse. J'ai montré que l'addition de carbonate de soude aux bains de cryolithe et d'alumine conduisait aux mêmes équilibres et présentait par conséquent un intérêt pour la préparation classique de l'aluminium.

L'électrolyse de ces mélanges produit de l'aluminium pur avec un rendement comparable à celui de la méthode habituelle de préparation. En employant des cathodes spécialement adaptées on peut recueillir le sodium métal, formé transitoirement, et décomposer, en séparant et isolant les différentes phases de la préparation, le processus électrolytique complet.

L'électrolyse des mélanges d'aluminates et de fluorure simple de sodium qui ne permet d'obtenir que le métal alcalin montre d'une part l'impossibilité pour celui-ci de réduire l'oxyde Al_2O_3 et d'autre part le rôle essentiel de AlF_3, dans l'élaboration de l'aluminium.

B. *Aluminates de calcium.* — J'ai étudié les solubilités des aluminates définis $Al_2O_3.CaO$ et $3Al_2O_3.5CaO$, et de certains aluminates commerciaux, mélanges des précédents, dans les divers flux employés : cryolithe, chlorure et fluorure de calcium seuls ou en mélanges.

L'électrolyse des mélanges fondus d'aluminates de chaux et de cryolithe fournit de l'aluminium ne contenant pratiquement pas de calcium et j'ai indiqué la valeur 2 o/o pour la teneur maxima atteinte, en montrant la cause physico-chimique de cette limite.

Les électrolyses de bains fluorés ou chlorofluorés contenant des proportions variables d'aluminates ont permis de préparer des alliages Al/Ca de diverses nuances.

— Les mélanges chlorofluorés conduisent par le jeu des concentrations relatives en $CaCl_2$ et CaF_2 à l'obtention systématique de tous les alliages contenant de 0 à 18 o/o de calcium.

— Les alliages à teneur plus élevée en calcium (18 à 100 o/o de Ca) et particulièrement ceux qui correspondent à l'épuisement simultané et complet en Ca et Al de l'aluminate de départ ont été préparés, soit à température moyenne dans des bains complexes de $CaCl_2$-AlF_3 et aluminates de Ca, soit au voisinage de 1 400° C à partir d'un mélange d'aluminate et de CaF_2.

Certains aluminates de chaux sont des produits courants, termes intermédiaires de la préparation de l'alumine, sous-produits de l'affinage de l'acier, etc., et l'utilisation de ces composés comme matières premières pour l'élaboration continue d'alliages Al/Ca est très intéressante. La préparation habituelle de ces alliages exige en effet la fabrication préalable des deux métaux purs, alors que la méthode proposée non seulement évite ces élaborations préliminaires, mais encore supprime deux phases importantes de la préparation de l'alumine par les procédés « calco-sodiques ». Il devient en effet inutile de

transformer les aluminates de chaux en sels de soude, et de précipiter l'alumine par hydrolyse des lessives alcalines obtenues et l'on peut soumettre directement à l'électrolyse les aluminates de calcium formés dans la première phase de purification de la bauxite.

C. *Aluminates de baryum.* — Après une étude de solubilité qui fournit des données intéressantes, j'ai entrepris l'électrolyse de l'aluminate $Al_2O_3.BaO$ dans la cryolithe et les halogénures de baryum. Seuls les sous-sels de baryum ont été obtenus et aucune trace de métal libre n'a pu être isolée.

Utilisant la faible solubilité du lithium métal dans ses halogénures fondus, et le pouvoir réducteur élevé de celui-ci, j'ai préparé, par électrolyse du mélange $Al_2O_3.BaO + LiF$, un alliage ternaire Al/Ba/Li. L'obtention de baryum métallique même allié n'avait jamais été réalisée directement et à la pression atmosphérique, si ce n'est par électrolyse sur une cathode métallique liquide.

D. *Aluminates de magnésium.* — J'ai établi le diagramme d'équilibre du système $Al_2O_3.MgO\text{-}AlF_6Na_3$ montrant l'existence d'un eutectique dont le point de solidification est situé à 920° C. L'électrolyse des mélanges d'aluminate et de cryolithe ne permet pas d'obtenir d'alliages à teneur élevée en magnésium et la limite supérieure que j'ai indiquée — 0,8 o/o — est facilement explicable par les considérations thermodynamiques et cinétiques qui ont été faites.

Les bains de fluorure de magnésium et d'aluminate, quoique fusibles à haute température seulement, sont facilement électrolysés et l'on obtient des alliages Al/Mg de nuances diverses.

L'emploi de sels fondants tels que le fluorure de lithium permet d'abaisser les températures d'électrolyse. Lorsqu'on utilise de tels bains la consommation de sel support est négligeable et l'on obtient à volonté des alliages riches en Al ou en Mg selon les conditions expérimentales adoptées.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.-L. Andrieux. — *Thèse Paris*, Ed. Masson (Paris), 1929.
2. J.-L. Andrieux. — XVIIIe Congrès de Chimie industrielle, Nancy. *Chim. et Ind.*, 1938, **7**, 124.
3. J.-L. Andrieux. — XIe Congrès de Chimie industrielle, Paris. *Chim. et Ind.*, 1932, **3**, 411.
4. M. Dodero. — *Thèse Grenoble*, Ed. Allier (Grenoble), 1937.
5. M. Chêne. — *Thèse Grenoble*, Ed. Masson (Paris), 1940.
6. G. Weiss. — *Thèse Grenoble*, Ed. Masson (Paris), 1946.
7. J.-L. Andrieux et A. Canaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 710.
8. J.-L. Andrieux et Barbetti. — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1578.
9. H. Bozon. — *Thèse Grenoble*, 1950 (non publiée).

10. G. A. Rankin. — *Z. anorg. Chem.*, 1918, **92**, 213-296.
11. A. A. Khakine. — Trans. VI, Mendeleev, Congr. Theoret. *Applied Chem.*, 1932, **2**, 264-266.
12. N. S. Fortunatov. — *Mém. Inst. Chem. Ukrain, Acad. Sci.*, 1935, **2**, 257-259.
13. Sakharuk et Vainshtein. — *Repts. Inst. Metals*, Léningrad, 1933, **15**, 26-50.
14 J.-L. Andrieux. — XIVe Congrès de Chimie industrielle, Paris. *Chim. et Ind.*, 1934.
15. E. Bonnier, J.-L. Andrieux. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1230-1231.
16. E. Bonnier et G. Weiss. — *Verres* et *Réfractaires*, 1948, **2**, 91-94.
17. G. Charlot et D. Bezier. — *Méthodes modernes d'Analyse quantitative minérale*, Ed. Masson (Paris), 1945.
18. E. Bonnier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 804-807.
19. Hopkin et Williams. — *Réactifs organiques en Analyse minérale*, Trad. J. Bernot, Ed. Dunod (Paris), 1947.
20. E. Bonnier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 807-808.
21. Willard et Winter. — *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1933, **5**, 7-10.
22. Spieltraczek. — *Z. anal. Chem.*, 1940, **119**, 4-16.
23. E. Bonnier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 365-367.
24. H. J. T. Ellingham. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, **1944**, 125-133.
25. C. W. Donnat et H. J. T. Ellingham. — *Discuss. Farad. Soc.*, 1948 [4], **1948**, 126-139.
26. F. D. Richardson et J. H. E. Jeffes. — *J. Iron et Steel Inst.*, 1948, **160**, 261-270.
27. C. J. Osborn. — *J. of Metals, Transactions Aime*, 1950, **188**, 600-607.
28. L. T. Brownmiller et R. H. Bogue. — *Am. J. Sci.*, 1929 [5], **23**, 508.
29. C. Matignon. — *C. R. Acad. Sc.*, 1923, **177**, 1291.
30. L. Grabau. — Brev. no 214 131, 1891.
31. F. Ullmann. — *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2e éd., **1**, 274, Ed. Urban et Schwarzenberg (Berlin), 1928.
32. C. H. Mathewson. — *Z. Anorg. Chem.*, 1906, **48**, 192.
33. L. Quill. — The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. *Thermodynamics*, Ed. Mc. Graw Hill Co, New-York, 1950.
34. C. E. Ransley et H. Neufeld. — *J. Inst. Metals*, 1950, **18**, 25-46.
35. G. A. Roush et H. Miyake. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1925, **48**, 153.
36. F. R. Pyne et Y. F. Hardcastle. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1906, **10**, 63.
37. W. Moldenhauer. — *Metallurgie*, 1909, **6**, 14.
38. P. P. Fedotieff et W. Iljinsky. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **80**, 113.
39. R. Lorenz, A. Jabs et W. Eitel. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **83**, 39, 328.
40. P. Pascal et A. Jouniaux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, 439.
41. E. Bonnier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, D. 131-140.
42. M. Rolin. — *Thèse Paris*, 1950 (non publiée).
43. P. Drossbach. — *Elektrochemie Geschmolzener Salze*, Ed. Springer (Berlin), 1938.
44. *Procedings of the Symposium on the Chemistry of Cements*, Ed. Ingeniorsvetenskappsakademien (Stockholm), 1938.

45. G. A. Rankin et F. E. Wright. — *Am. J. Science*, 1915, **39**, 1.
46. W. Büssem et A. Eitel. — *Z. Krst.*, 1932, **81**, 370.
47. K. Lagerqvist, S. Wallmark et A. Westgren. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, 1937, **234**, 1.
48. O. F. Honus. — *Ch. Ind.*, 1931 [5], **26**, 1009-1022.
49. T. Thorvaldson, W. G. Brown et C. R. Peaker. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3950-3956.
50. Dyckerhoff. — *Discuss.* Frankfurt-M., **1925**.
51. N. Matsuyama. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1928, **17**, 785 ; *Gmelins Hdb*, 1936, **35**, T. A. Lief. 4, 678.
52. Ets. Poulenc Frères, M. Meslans, Ablon. — Brevet allemand 144 777, 1902.
53. W. Eitel. — *Zement*, 1938, **27**, 30.
54. W. Plato. — *Z. physik. Chem.*, 1907, **58**, 350.
55. A. Guntz et F. Benoit. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 709.
56. H. v. Wartenberg et H. J. Reusch. — *Z. anorg. Chem.*, 1932, **207**, 4.
57. A. I. Avgustinik et O. P. Mchedlov-Petrosyan. — *J. Applied Chem. USSR*, 1947, **20**, 584 590.
58. G. Grube et G. Heintz. — *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 797-804.
59. E. Alberti. — *Z. Metallk.*, 1934, **26**, 6.
60. K. R. Andress et A. Alberti. — *Z. Metallk.*, 1935, **27**, 126.
61. K. Arndt. — *Ber.*, 1905, **38**, 1974.
62. Kremann, Schwarz et Lebeau. — *Monatsh.*, 1933, **62**, 47-60.
63. W. J. Kroll. — *Processes for making Barium and its alloys*, Bur. of Mines Cir. 7327.
64. G. A. Rankin et H. E. Merwin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 571.
65. J. Ebelmen. — *Ann. Chim. Phys.*, 1948, **22**, 214 ; 1851, **33**, 36.
66. E. Pozniak. — *Am. J. Science*, 1928, **16**, 528.
67. E. Dufau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 669.
68. *American Magnesium Corporation*, Brevet américain, 1 310 450, 1917.
69. G. Grube. — *Z. Elektrochem.*, 1927, **33**, 468, et 1930, **36**, 135.
70. L. Hulin. — *Z. ang. Ch.*, 1898, **11**, 159.
71. P. Heroult. — D'ap. *Gmelins Hdb*, 1936, **35**, T. A. Lief. 1, 119.
72. W. Muthmann, H. Hofer et L. Weiss. — *Lieb. Ann.*, 1902, **320**, 238.
73. F. Haber. — *Z. Elektrochem.*, 1902, **8**, 612.
74. Conférences de la Soc. française des Electriciens. *Bulletins*, VII 1947, 531-544 ; VIII, 1948.
75. M. Rey. — *Equilibres chimiques et Métallurgie*, Ed. Dunod (Paris), 1939.
76. W. M. Latimer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 818.
77. E. Bonnier. — *Sur la Théorie de la préparation électrolytique de l'aluminium* (en préparation ; à paraître pour le 77e Congrès des Sociétés savantes).

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2742. — 6-1953.

UNE ÉTUDE THÉORIQUE PAR VOIE CONTINUE DU MÉLANGE PAR TURBULENCE DANS LES FLUIDES

Par M. Charles BORY

Chargé de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire des hautes températures.

RÉSUMÉ. — Les fluides ont la propriété de se mélanger à eux-mêmes soit en raison des mouvements turbulents dont ils sont le siège soit simplement par suite de l'agitation moléculaire. Faisant abstraction des raisons intimes du phénomène et des complications qui en résultent, nous faisons une étude théorique de ces effets de diffusion. Respectant l'aspect qu'il présente à l'échelle macroscopique nous nous tenons entièrement dans le continu. Nous supposons en premier lieu le milieu homogène et isotrope ; admettant que la diffusion se produit suivant une seule direction, un nombre limité d'hypothèses permet de retrouver les lois classiques de la conduction thermique et de la viscosité et de les exprimer à l'aide d'un seul paramètre caractéristique du milieu. Nous levons ensuite la restriction d'une diffusion s'effectuant suivant une seule direction et montrons que le phénomène dans l'espace se ramène facilement au phénomène déjà étudié. Nous indiquons à ce propos comment pourrait s'établir une théorie de la diffusion en milieu non isotrope. Nous examinons ensuite le cas de l'hétérogénéité. Faisant l'hypothèse que les masses qui diffusent emportent leur turbulence comme elles le font pour la chaleur, nous traitons entièrement le problème de la répartition des vitesses pour l'écoulement entre deux plans parallèles, les résultats sont en bon accord avec l'expérience sauf au voisinage de la paroi. L'hétérogénéité de la turbulence entraîne un flux de matière diffusée dont l'importance exige la formation de courants de retour. Nous examinons enfin les conditions dans lesquelles la théorie schématique présentée pourrait s'appliquer aux phénomènes réels.

L'extension à un fluide turbulent de la théorie de Maxwell faisant appel pour expliquer la conduction thermique et la viscosité à un transfert de chaleur et de quantité de mouvement par les molécules qui diffusent présente des difficultés importantes pour la définition du paramètre homologue du libre parcours moyen moléculaire. La *longueur de mélange* introduite par Prandtl doit en effet être de

Publication périodique bimestrielle.

dimension finie et la continuité apparente du fluide à l'échelle aérodynamique permet difficilement d'imaginer une réalité physique sous le nombre à caractère de paramètre dimensionnel qu'introduit l'explicitation de Karman [1]. En fait la turbulence apparaît sous deux aspects complémentaires : l'un discontinu qui est la fluctuation aléatoire de la vitesse, l'autre à première vue continu qui est le mélange. Les principales études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, portent sur le premier aspect qui semble plus facile à chiffrer, et l'on s'attache à déduire frottement et conduction thermique de la fluctuation de vitesse [2]. Restant, à l'inverse, dans le domaine du purement continu, et par conséquent ignorant volontairement l'aspect aléatoire de la fluctuation de vitesse, nous allons essayer d'établir une théorie du mélange fluide en général qui devra conduire aux lois fondamentales du frottement et de la conduction de la chaleur, et qui pourra fournir un schéma nouveau pour la classification des phénomènes si complexes de la turbulence.

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPES ET CALCULS FONDAMENTAUX

1. Soit un écoulement fluide de vitesse uniforme et constante u_0. L'élément de volume situé initialement en $d\omega_0$ de centre O_0, entraîné dans le mouvement général, est venu à l'instant t en $d\omega'$ son centre occupant maintenant la position O ; mais la masse de matière $\rho_0 d\omega_0$ [3] que renfermait $d\omega_0$ s'est diffusée si bien que tout élément de volume $d\omega$ d'un certain espace $\Delta\omega$, en renferme une fraction $f d\omega$. Il va de soi que f maximum en O diminue lorsqu'on s'en éloigne et que pour une diffusion s'effectuant d'une façon isotrope la distance $OM = r$ intervient seule dans sa détermination. Nous pourrons donc écrire : $f =$ fonction de r et de $t = f(r, t)$. La matière diffusée à partir de $d\omega_0$ dans $d\omega$ se mélange avec celle qui provient des éléments ini-

(1) La théorie du frottement turbulent de Karman est traitée dans les ouvrages classiques de mécanique des fluides. Signalons cependant : SADRON. Turbulence et frottement turbulent. *Pub. Sc. et Tec. Min. de l'Air*, fasc. 65 ; BAKHMETEFF. *Mécanique de l'écoulement turbulent des fluides*, Dunod, 1941.

(2) Outre Prandtl et Karman déjà cités, signalons l'essai dans une voie un peu différente : MATTIOLI. *Rend. della R. Accad. Naz. dei Lincei*, **17**, série *a*, 1933, 217 et **19**, série *a*, 1934, 572.

(3) ρ_0 est la densité du fluide au point considéré.

tialement voisins de $d\omega_0$, particulièrement de celui qui s'est transformé en $d\omega$ à la suite de la translation d'ensemble $O_0O = u_0t$. Si nous admettons maintenant que les conditions de la diffusion sont homogènes, la fonction $f(r, t)$ est la même pour tous les points O_0 et elle suffit à définir le phénomène.

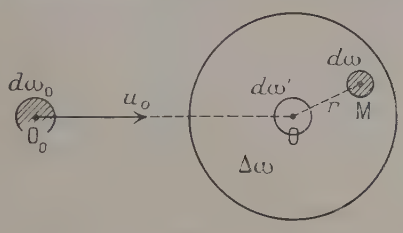


Fig. 1.

La fonction de distribution $f(r, t)$ est accessible à l'expérience. Envisageons par exemple dans l'écoulement plan d'une soufflerie de visualisation, un filet de fumée qui rencontre en O_0 une grille de turbulence. La diffusion, faible jusqu'en ce point, prend de l'importance. Soit N le nombre de particules solides par centimètre cube en O_0 et n ce nombre au point M de coordonnées $O_0O = x = u_0t$ et $OM = r$, le rapport n/N est égal à la fonction f que nous nous proposons de

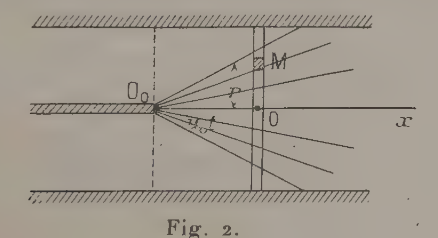


Fig. 2.

déterminer. Un éclairage perpendiculaire au plan de la figure 2 peut permettre la mesure de l'opacité de la fumée et par là d'atteindre n/N. On pourrait encore éclairer par un pinceau plat situé dans le plan de la figure et mesurer l'intensité de la lumière diffusée, ce procédé serait applicable pour le cas de phénomènes gauches. Des colorants dans les liquides pourraient être utilisés aux mêmes fins; il serait possible aussi de déverser en O_0 un produit étranger facilement dosable sur un échantillon prélevé en M [1].

[1] Quelques essais de détermination de notre fonction f ont été faits, mais dans un autre but. Le procédé, moins direct, faisait appel à un échauffement local effectué en O_0 et il mesurait la transmission thermique suivant Oy. SCHUBAUER. *Rapport NACA*, nº 524, 1935.

2. Loi générale de la diffusion. — Attachant notre attention sur le seul phénomène de diffusion nous rapporterons le fluide à des axes entraînés à la vitesse générale de l'écoulement, nous pourrons donc raisonner comme s'il était immobile.

L'axe des x étant pris parallèle à la vitesse d'écoulement, nous supposerons dans une première étude que la diffusion ne s'effectue que suivant une direction Oy perpendiculaire à Ox. Nous nous placerons enfin dans les conditions les plus simples de l'isotropie, de l'homogénéité, et d'une densité constante ρ_0. A l'instant zéro la tranche d'ordonnée y_0 d'épaisseur dy_0 et de surface 1 cm² renferme la masse $dm_0 = \rho_0 dy_0$ du fluide. A l'instant t cette masse s'est diffusée, se répartissant suivant une loi représentée par la courbe de la figure 3 : il y a symétrie par rapport à l'ordonnée d'origine y_0 et de part et d'autre une décroissance qui conduit à la valeur zéro atteinte effectivement ou pratiquement au delà des points P′ et P. La masse qui appartenait primitivement à dy_0 et qui à l'instant t est dans dy d'ordonnée y (et toujours de 1 cm² de surface perpendiculaire au plan de figure) est :

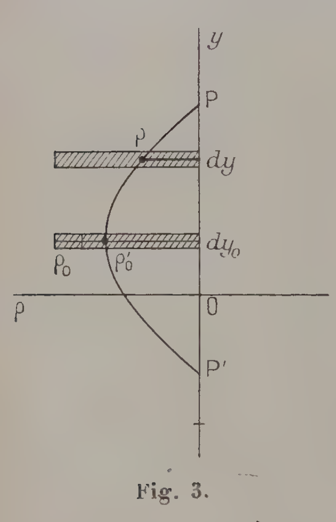


Fig. 3.

$$dm = \rho_0 dy_0 dy f(y - y_0, t) \tag{1}$$

la symétrie de la diffusion imposant à f d'être paire en $y - y_0$.

La nécessité de la conservation de la masse entraîne la deuxième condition :

$$\left.\begin{aligned} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} dm = \rho_0 dy_0 \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t) dy = \rho_0 dy_0 \\ \text{d'où : } \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t) dy = 1 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

On s'affranchit de cette restriction en posant :

$$f = \frac{\mathrm{F}[y - y_0, t]}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{F}[h, t] dh},$$

F(h, t) n'étant plus assujettie qu'à être paire en h.

Calculons maintenant la masse totale que renferme l'élément dy à

l'instant t, cette masse est la somme de celles qui lui sont parvenues de tous les éléments dy_0 possibles, donc :

$$\int_{y_0=-\infty}^{y_0=+\infty} dm = \rho_0 dy \int_{-\infty}^{+\infty} f(y-y_0, t) dy_0 = \rho_0 dy$$

puisque f est paire en $y-y_0$, la densité de l'élément dy est donc encore égale à ρ_0, elle est constante, et notre hypothèse fondamentale exprimée par la formule 1 où ρ_0 est constant est habilitée à représenter un écoulement à densité uniforme et constante.

3. Echange de matière. Transmission de chaleur. — Pour poursuivre les calculs il est nécessaire de faire une hypothèse sur la façon dont les distances de diffusion $y-y_0$ sont reliées au temps. L'une des plus simples est d'admettre que la fonction F ne dépend que de la combinaison $\alpha=(y-y_0).g(t)$ où $g(t)$ est une fonction du temps seule (1). Avec cette hypothèse on a :

$$f = \frac{F[(y-y_0)g(t)]}{\int_{-\infty}^{+\infty} F[h.g(t)]dh}$$

et le changement de variable $\alpha = h.g(t)$ effectué dans l'intégrale du dénominateur donne :

$$f = \frac{1}{K_0} g(t) F[(y-y_0)g(t)] \qquad (3)$$

avec $K_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) d\alpha$. K_0 est un facteur numérique qui ne dépend que de la forme de la fonction F.

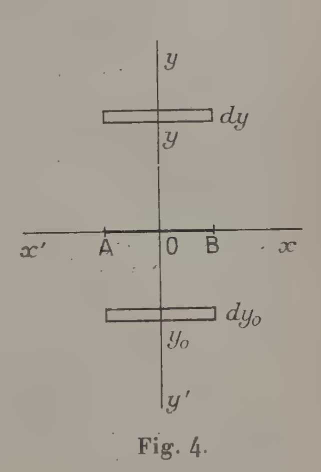


Fig. 4.

Soit dans le plan perpendiculaire à $y'y$ dont l'ordonnée est O une surface AB de 1 cm², et deux tranches d'épaisseurs dy_0 et dy, d'ordonnées y_0 et y, situées de part et d'autre de AB (fig. 4). De la masse $\rho_0 dy_0$ qui formait

(1) Cela revient à admettre que la courbe des densités partielles de diffusion $\rho_2(y-y_0)$ à l'instant t_2 se déduit de la courbe $\rho_1(y-y_0)$ à l'instant t_1 par deux transformations affines successives, la première de rapport $g(t_1)/g(t_2)$ parallèle à l'axe des y, la seconde, parallèle à l'axe des ρ, dans le rapport inverse pour ramener l'aire de la courbe, qui représente la masse, à être constante. Les deux transformations peuvent être interverties.

à l'instant o la première tranche, la tranche dy renferme à l'instant t la partie :

$$dm_0 = \frac{\rho_0}{K_0} dy_0 dy \cdot g F[(y - y_0)g]. \qquad (4)$$

Cette relation (4) résulte de la substitution dans l'équation fondamentale (1) de l'expression (3) de f. A l'avenir il sera entendu que la lettre g représente la fonction $g(t)$.

En intégrant par rapport à dy pour toutes les tranches d'ordonnées positives nous obtenons la masse totale issue de dy_0 qui a traversé AB entre les instants o et t :

$$\delta m_0 = \frac{\rho_0}{K_0} dy_0 g \int_0^\infty F[g(y - y_0)] dy \qquad (5)$$

et par le changement de variable $\alpha = g(y - y_0)$:

$$\delta m_0 = \frac{\rho_0}{K_0} dy_0 \int_{-gy_0}^\infty F(\alpha) d\alpha. \qquad (5')$$

La masse totale ayant traversé AB dans le sens des y positifs s'obtient en intégrant maintenant par rapport à y_0 de $-\infty$ à o :

$$\left.\begin{aligned} m &= \frac{\rho_0}{K_0} \int_{-\infty}^0 dy_0 \int_{-gy_0}^\infty F(\alpha) d\alpha = \frac{\rho_0 K_1}{K_0} \cdot \frac{1}{g} \\ \text{avec :} \quad K_1 &= \int_0^\infty d\beta \int_\beta^\infty F(\alpha) d\alpha \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

on a fait le changement de variable $\beta = -gy_0$; K_1 est un nouveau facteur numérique.

Le calcul de la masse diffusée en sens inverse donnerait évidemment le même résultat; il y a échange de masse en quantités égales entre les deux régions du fluide que sépare le plan des xz.

Revenons à l'expression (5'), la masse δm_0 provient d'une distance y_0, on peut définir une distance moyenne de provenance l pour la masse qui a franchi AB au temps t par la condition :

$$lm = \int_{y_0=-\infty}^{y_0=0} y_0 \delta m_0.$$

Le changement de variable $\beta = -gy_0$ dans l'intégrale conduit à :

$$ml = \frac{\rho_0 K_2}{K_0} \cdot \frac{1}{g^2} \qquad \text{avec :} \qquad K_2 = \int_0^\infty \beta d\beta \int_\beta^\infty F(\alpha) d\alpha$$

et par conséquent :

$$l = \frac{\rho_0 K_2}{K_0 m} \cdot \frac{1}{g^2} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{1}{g}. \qquad (7)$$

4. Supposons maintenant le fluide non isotherme sa température étant une fonction linéaire de y, on a $\theta = \theta_0 + \Gamma y$. La masse δm_0 qui

dans le temps t traverse AB en provenance de la couche dy_0 transporte à travers cette surface la quantité de chaleur :

$$dq = C\delta m_0[\theta_0 + \Gamma y_0] = \frac{\rho_0 C}{K_0} dy_0[\theta_0 + \Gamma y_0] \int_{-gy_0}^{\infty} F(\alpha) d\alpha.$$

C désigne la chaleur spécifique.

La quantité totale de chaleur qui traverse AB dans le sens des y positifs s'obtient en intégrant de $-\infty$ à o par rapport à y_0 :

$$q = \frac{\rho_0 CK_1}{K_0} \cdot \frac{1}{g}\theta_0 - \frac{\rho_0 CK_2}{K_0} \cdot \frac{1}{g^2}\Gamma.$$

Le premier terme est égal à $mC\theta_0$ et le second à $mlC\Gamma$. On aurait été conduit au même résultat en admettant que toute la masse m provient d'un point situé à la distance l de AB où la température est $\theta_0 - l\Gamma$.

La masse franchissant AB en sens inverse provient en moyenne d'un point où la température est $\theta_0 + l\Gamma$, ce qui donne lieu au transport de chaleur $q' = mC\theta_0 + mlC\Gamma$. Au total dans le temps t et pour l'unité de surface il passe dans le sens des y croissants :

$$\Delta q = q - q' = -2mlC\Gamma = -\frac{2K_2}{K_0} \cdot \frac{\rho_0 C}{g^2} \cdot \Gamma. \quad (8)$$

Δq est comme il se doit proportionnelle au gradient de température Γ, et, comme nous devons avoir aussi proportionnalité au temps cela exige que :

$$1/g^2 = At \qquad \text{d'où :} \qquad g = 1/\sqrt{At}.$$

La représentation correcte du phénomène calorifique impose la fonction g. Transcrivons en explicitant g les formules donnant m, l et Δq :

$$m = K_1/K_0 \cdot \rho_0\sqrt{At} \quad (6') \qquad l = K_2/K_1 \cdot \sqrt{At} \quad (7')$$

$$\Delta q = -2mlC\Gamma = -2K_2/K_0 \cdot \rho_0 CA \cdot \Gamma \cdot t. \quad (8')$$

La masse qui diffuse par unité de temps diminue donc lorsque le temps s'écoule à partir de l'instant origine. Ce résultat est conforme à la nature même du phénomène de diffusion. Nous avons individualisé la matière appartenant à chaque élément à l'instant o ; à partir de là un mélange se produit dont le terme est atteint lorsque chaque élément renferme en quantités égales de la matière provenant de tous les éléments du milieu, lui compris. Le mélange est alors parfait et on sait que pour les phénomènes de ce genre la vitesse infinie au début tend vers o lorsqu'on s'approche de l'équilibre. La masse passant par seconde diminue donc mais la distance d'où elle provient s'accroît dans la même proportion, il y a compensation, le flux calorifique est constant. L'instant origine joue un rôle essentiel et notre

hypothèse est que la matière conserve les caractéristiques qu'elle avait au moment de son individualisation, le résultat final n'en est pas moins indépendant de l'instant choisi pour origine, cela est évidemment indispensable pour que le mode de calcul soit admissible.

Revenons à la relation 8'. Par identification avec l'équation classique de la conduction thermique elle conduit à l'expression du coefficient de conductibilité :

$$\lambda = \frac{2K_2}{K_0}\rho_0 CA \quad \text{et} \quad A = \frac{K_0}{2K_2}\frac{\lambda}{\rho_0 C}. \tag{9}$$

Au facteur numérique près $K_0/2K_2$, A est égal à la diffusivité thermique, nous l'appellerons pour cette raison paramètre de diffusivité. Nous verrons, lorsque nous aurons explicité la fonction F, que $K_0/2K_2 = 4$ (¹), pour l'air, à la température usuelle la diffusivité moléculaire vaut environ 0,2 CGS, A est donc de l'ordre de l'unité. Dans la diffusion turbulente les valeurs de A seront beaucoup plus grandes, nous obtiendrons plus loin pour des écoulements se produisant dans les conduites des nombres allant de quelques dizaines à quelques centaines, toujours en unités CGS (Les dimensions de A, homogènes à une diffusivité, sont : L^2T^{-1}).

5. Théorie du frottement interne. — Envisageons un écoulement plan dont la vitesse parallèle à Ox soit une fonction linéaire de y. Les axes Ox, Oy sont maintenant *supposés fixes*. Prenons dans le plan $y = 0$ un élément de surface de longueur $AB = \Delta x$ et dont la dimension perpendiculaire au plan de figure est de 1 cm. La tranche dx (fig. 5) balaie AB en un temps $\Delta t = \Delta x / u_0$ si u_0 est la vitesse de l'écoulement pour $y = 0$. Au cours de cette durée il s'effectue entre les parties 1 et 2 un échange de matière la masse passant de 1 vers 2 étant : $\Delta m = \frac{K_1}{K_0}\rho_0\sqrt{A\Delta t}\,dx$. Cette matière provient en moyenne d'une distance $l = \frac{K_2}{K_1}\sqrt{A\Delta t}$ où règne la vitesse $u_0 - l\frac{du}{dy}$. Il en résulte le transfert de quantité de mouvement à travers AB :

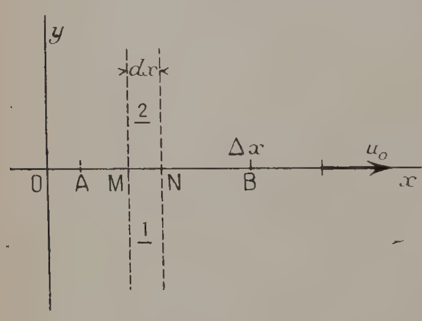


Fig. 5.

$$\Delta_{1,2} = u_0 \Delta m - l\Delta m \frac{du}{dy}$$

(¹) Cette valeur numérique correspond à $F(\alpha) = e^{-\alpha^2}$.

de 2 vers 1 la masse qui franchit AB est encore Δm mais la vitesse à l'ordonnée $+ l$ d'où elle provient est $u_0 + l \frac{du}{dy}$, la quantité de mouvement transférée est :

$$\Delta_{2,1} = u_0 \Delta m + l \Delta m \frac{du}{dy}.$$

Le passage total de quantité de mouvement dans le sens des y croissants est :

$$\Delta_{1,2} - \Delta_{2,1} = -2l\Delta m \frac{du}{dy} = -\frac{2K_2}{K_1} \rho_0 A \frac{du}{dy} \Delta t dx \qquad (10)$$

mais l'échange à travers AB met en jeu simultanément l'action d'un nombre de tranches identiques à dx égal à $\Delta x/dx$. Pour avoir le transfert total il faut multiplier par ce facteur, finalement on a :

$$\Delta mv = -\frac{2K_2}{K_0} \rho_0 A \frac{du}{dy} \Delta t \Delta x.$$

La force exercée par la partie 1 du fluide sur la partie 2 s'obtient en divisant Δmv par Δt. Si nous divisons encore par Δx nous obtiendrons l'expression de la tension tengentielle :

$$\tau = -\mu \frac{du}{dy} = -\frac{2K_2}{K_0} A \rho_0 \frac{du}{dy}. \qquad (11)$$

Nous obtenons bien la loi de proportionnalité au gradient de vitesse avec le signe convenable, et au facteur $2K_2/K_0$ près A est égale au coefficient de viscosité cinématique :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_0} = \frac{2K_2}{K_0} A.$$

Un raisonnement analogue permettrait de montrer que la quantité de chaleur qui passe à travers une surface AB fixe dans l'espace, et non plus immobile par rapport au fluide, est sous la dépendance du même coefficient de conductibilité $\lambda = 2K_2/K_0 . \rho CA$; le rapport $\lambda/C\rho\nu$ est égal à 1. Nous retrouvons un résultat fondamental de la théorie moléculaire élémentaire de la viscosité et de la conductibilité thermique dans les gaz : le nombre de Maxwell-Stanton est égal à l'unité.

6. Diffusion s'effectuant suivant les trois directions de l'espace. — Revenons aux considérations du premier paragraphe, à la figure 1, et supposons le fluide au repos relatif par rapport aux axes de référence, nous pouvons écrire :

$$dm = \rho_0 d\omega_0 d\omega \varphi(r, t). \qquad (12)$$

dm est la masse diffusée entre les instants 0 et t par l'élément $d\omega_0$ dans l'élément $d\omega$. La fonction φ est assujettie à être paire en r et à

remplir la condition de conservation de la masse $\int\int\int_{(E)}\varphi(r,t)d\omega = 1$, l'intégrale étant étendue à tout l'espace.

Comme pour la diffusion à une dimension cette condition est automatiquement satisfaite si on prend $\varphi = \Phi(r, t) \Big/ \int\int\int_{(E)}\Phi(r, t)d\omega$. Φ n'est plus alors assujettie qu'à être paire en r. Explicité en coordonnées cartésiennes rectangulaires la loi de distribution 12 devient :

$$dm = \rho_0 dx_0 dy_0 dz_0 dx dy dz \frac{\Phi[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2, t]}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2, t]dxdydz} \qquad (12')$$

Particularisons maintenant la fonction Φ en admettant qu'elle s'exprime au moyen de la combinaison $[(x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2]\,g(t)^2$ où g est une fonction du temps seul, et faisons dans l'intégrale du dénominateur les changements de variables $\alpha = (x-x_0)g$, $\beta = (y-y_0)g$, $\gamma = (z-z_0)g$ la loi de distribution devient :

$$dm = \frac{\rho_0}{Q_0} dx_0 dy_0 dz_0 dx dy dz g^3 \Phi[g^2(x-x_0)^2 + g^2(y-y_0)^2 + g^2(z-z_0)^2] \qquad (13)$$

avec :

$$Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi[\alpha^2+\beta^2+\gamma^2]d\alpha d\beta d\gamma.$$

7. Passage de matière à travers un petit élément de surface. — Soit $dm_0 = \rho_0 d\omega_0$ la masse du fluide que renferme à l'instant o l'élément $d\omega_0$ de centre M_0. Nous admettrons que la partie de cette masse qui a traversé l'élément de surface AB entre les instants o et t est égal à ce qui s'en trouve à l'instant t dans le tronc de cône XABY (fig. 6). Soit par exemple l'élément de volume $d\omega_1$ entourant le point M_1, il renferme à l'instant t en provenance de $d\omega_0$ une masse dm_1 donnée par la formule 13. Nous obtiendrons la masse totale ayant traversé AB entre les instants o et t en provenance de $d\omega_0$ en faisant la somme des masses dm_1 pour tous les éléments $d\omega_1$ de la région hachurée. Pour obtenir la masse totale ayant traversé AB de

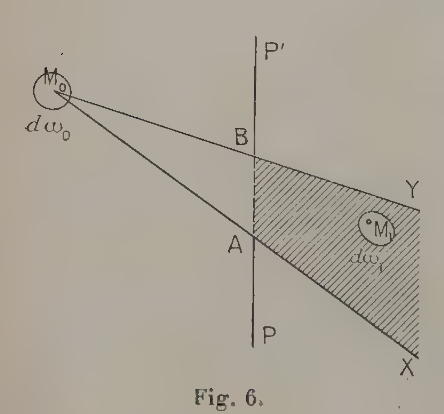


Fig. 6.

gauche à droite en provenance de tout l'espace situé à gauche du plan PP′ il faudra intégrer pour tous les éléments $d\omega_0$ de cette région.

Passons à la figure 7, soit dans le plan P pris pour plan des xz et centré sur l'origine des coordonnées un petit élément de surface Δs. Soit M_0 un point situé à gauche de P et ΔS la section par un plan parallèle à P et d'ordonnée y, du cône de sommet M_0 et de directrice Δs. Nous avons supposé, sur la figure 7, M_0 (de coordonnées x_0, y_0, z_0) en avant du plan du tableau, M est donc situé en

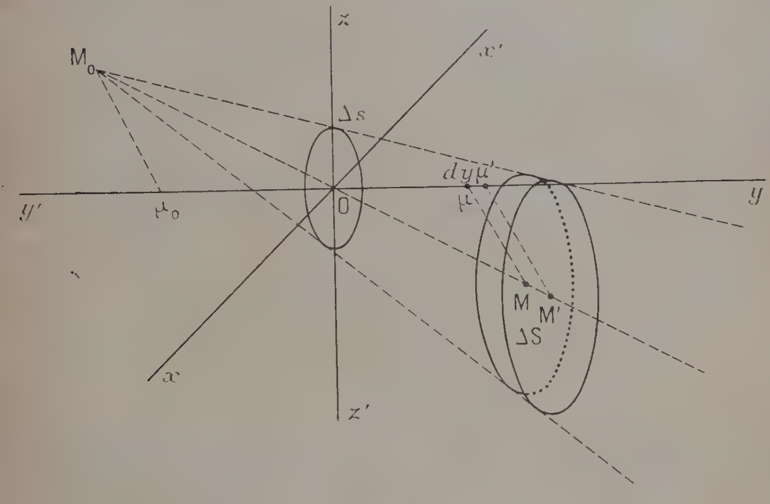


Fig. 7.

arrière ; μ_0 et μ sont les projections sur l'axe des y de M_0 et de M. Considérons maintenant les deux plans parallèles à P d'ordonnées y et $y + dy$; ils découpent dans le cône un volume $\Delta\omega = dy\Delta S$ en tous les points duquel la fonction Φ a pratiquement la même valeur si Δs est infiniment petit. Les intégrations en dx et dz sont immédiates, la masse issue de $d\omega_0$ et contenue à l'instant t dans le volume $\Delta\omega$ est :

$$\delta m = \frac{\rho_0}{Q_0} dx_0 dy_0 dz_0 \Delta S dy g^3 \Phi[g^2(x - x_0)^2 + \ldots], \qquad (14)$$

x, y, z sont les coordonnées du point M.

Pour terminer le calcul nous avons à faire les intégrations suivantes :

1° Faire varier y de 0 à l'∞.

2° Faire varier x_0 et z_0 chacun de $-\infty$ à $+\infty$.

3° Faire varier y_0 de $-\infty$ à 0.

Nous avons le droit d'adopter l'ordre qui nous plaît, laissant fixes y_0 et y nous ferons au premier lieu les intégrales en z_0 et en x_0.

L'homothétie des figures ΔS et Δs permet d'écrire :

$$\Delta S/\Delta s = (\mu_0\mu/\mu_0 O)^2 = (y - y_0)^2/y_0^2,$$

ΔS ne varie donc pas dans ces deux intégrations. Pour l'intégration en z_0 nous devons faire parcourir à M_0 une parallèle à Oz, de la relation $OM/OM_0 = x/x_0 = y/y_0 = z/z_0$ on déduit que, au cours de ce mouvement, x_0 restant constant, il en est de même de x. Dans l'expression 14 seul le terme en $(z - z_0)$ est variable, nous l'écrirons $z - z_0 = z_0(z/z_0 - 1) = z_0(y/y_0 - 1)$. Les mêmes remarques pourraient se faire pour l'intégration par rapport à x_0, si bien que, après les changements de variables $\gamma = g(z - z_0) = gz_0(y/y_0 - 1)$ et $\alpha = g(x - x_0) = gx_0(y/y_0 - 1)$, l'intégrale de δm prise par rapport à dx_0 et dz_0 devient :

$$dm_0 = \frac{\rho_0}{Q_0} dy_0 dy \frac{\Delta S y_0^2}{(y - y_0)^2} g \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi[\alpha^2 + g^2(y - y_0)^2 + \gamma^2] d\gamma, \quad (15)$$

or $\dfrac{\Delta S y_0^2}{(y - y_0)^2} = \Delta s$, désignons par $F[g(y - y_0)]$ la fonction que définit la double intégration, nous obtenons la formule :

$$dm_0 = \frac{\rho_0}{Q_0} dy_0 dy \Delta s g F[g(y - y_0)], \quad (16)$$

elle donne la masse qui, dans le temps t (introduit par la fonction g) diffuse à travers l'aire Δs de la tranche dy_0 dans la tranche parallèle dy. En faisant $\Delta s = 1$ on retrouve la loi de distribution du paragraphe 1 relative à la diffusion s'effectuant suivant une seule direction. Les résultats obtenus alors se transposent immédiatement :

1° La masse totale diffusée à travers l'unité de surface suivant une direction quelconque est :

$$m = \frac{Q_1}{Q_0} \frac{\rho_0}{g} \qquad \text{avec} \qquad Q_1 = \int_0^{\infty} d\delta \int_{\delta}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) d\gamma$$

2° La distance moyenne de provenance est :

$$l = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{1}{g} \qquad \text{avec} \qquad Q_2 = \int_0^{\infty} \delta d\delta \int_{\delta}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) d\gamma$$

3° Prenant pour direction de diffusion la parallèle au gradient de température on démontrerait comme il a été fait au paragraphe 4 que la densité de flux de chaleur à travers un élément de surface est $\Delta q = -\frac{2Q_2}{Q_0} \frac{\rho_0 C}{g^2} \Gamma$ ce qui conduit à poser : $g = 1/\sqrt{At}$, introduisant le paramètre de diffusivité A.

4° Enfin le retour à des axes fixes dans l'espace, dont l'axe Oy

normal à la vitesse moyenne d'écoulement, permettrait d'écrire le coefficient de frottement par unité de surface sous la forme :

$$\tau = -\mu \frac{du}{dy} = -\frac{2Q_2}{Q_0}\rho_0 A \frac{du}{dy}.$$

Tous les résultats démontrés pour la diffusion suivant une seule direction sont donc valables, la modification portant simplement sur les facteurs numériques Q_0, Q_1, Q_2.

8. Possibilité d'une théorie de l'anisotropie. — Dans la particularisation de la loi de distribution prise en coordonnées cartésiennes sous sa forme 12′ nous avons introduit une fonction $g(t)$ à laquelle la suite des calculs a imposé d'être $g = 1/\sqrt{At}$, introduisant le paramètre de diffusivité A. Un milieu anisotrope étant supposé rapporté à ses axes principaux nous pouvons généraliser en introduisant les trois fonctions : $g_1(t) = 1/\sqrt{A_1 t}$, $g_2(t) = 1/\sqrt{A_2 t}$, $g_3(t) = 1/\sqrt{A_3 t}$, qui correspondent aux trois paramètres principaux de diffusivité A_1, A_2, A_3. La fonction Φ devient :

$$\Phi[g_1^2(x - x_0)^2 + g_2^2(y - y_0)^2 + g_3(t)^2(z - z_0)^2]$$

et la loi de distribution :

$$dm = \frac{\rho_0}{Q_0} dx_0 dy_0 dz_0 dx dy dz \,.\, g_1 g_2 g_3 \,.\, \Phi \qquad (17)$$

car les changements de variables : $\alpha = g_1(x - x_0)$, $\beta = g_2(y - y_0)$, $\gamma = g_3(z - z_0)$, faits dans l'intégrale du dénominateur :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi[g_1^2(x - x_0)^2 + \ldots] dx dy dz$$

conduisent à l'exprimer par :

$$Q_0/g_1 g_2 g_3 \quad \text{avec} \quad Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) d\alpha d\beta d\gamma.$$

Le coefficient numérique Q_0 a la même expression qu'en milieu isotrope.

Si nous envisageons maintenant un élément de surface Δs normal à Oy et situé dans le plan des xz (voir fig. 7) un calcul analogue à celui que nous avons fait pour le cas de l'isotropie permet d'obtenir la masse qui diffuse à travers Δs d'une tranche dy_0 d'ordonnée y_0 dans une tranche dy d'ordonnée y ; alors que disparaissaient dans l'expression 14 deux des trois fonctions g identiques de g^3, ici disparaissent g_1 et g_3, ce qui conduit au résultat :

$$dm = \frac{\rho_0}{Q_0} dy_0 dy \Delta s g_2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi[\alpha^2 + g_2^2(y - y_0)^2 + \gamma^2] d\gamma.$$

Ici encore, en posant la double intégrale égale à $F[g_2(y-y_0)]$ nous sommes ramenés au cas de la diffusion s'effectuant suivant une seule direction.

Aucune difficulté ne se présente donc en milieu anisotrope pour la diffusion suivant une direction principale ; or, comme il est à présumer que la vitesse est une direction principale, ainsi que pour un mouvement plan la seconde direction prise en considération, ce résultat présente un grand intérêt.

DEUXIÈME PARTIE

DIFFUSION EN MILIEU NON HOMOGÈNE

Nous nous limiterons au cas de la diffusion s'effectuant suivant une seule direction. La généralisation la plus immédiate consiste à admettre que la loi de répartition des densités $\rho = \rho_0/\sqrt{At}.F[(y-y_0)/\sqrt{At}]$ est encore valable mais avec un paramètre de diffusivité variable. *Faisant appel au principe général que le phénomène est déterminé par les conditions qui règnent au lieu de départ de la matière qui diffuse nous admettrons que* A *est fonction de* y_0 *seul*. Autrement dit, la diffusion d'un point M_0 vers un point M est réglée par les conditions en M_0, les conditions en M n'intervenant dans le phénomène global d'échange que pour déterminer ce qui diffuse de M vers M_0.

Si nous travaillons dans l'infiniment petit et limitons nos calculs au premier ordre infinitésimal la distinction entre les valeurs de A en M_0 et en M est inutile. La convergence des intégrales utilisées exige que $F(\alpha)$ soit nulle, ou se comporte en toutes circonstances comme telle, pour $\alpha = (y-y_0)/\sqrt{At}$ supérieur à un nombre fixe α_1 qui est déterminé du moment où la fonction F est donnée. Il en résulte que, pour une durée d'échange t, la couche intéressée par l'échange a une épaisseur limitée qui tend vers zéro en même temps que la durée d'echange. En choisissant t assez petit on peut donc obtenir que A, et également les gradients de vitesse et de température, puissent être considérés comme constants à des infiniment petits près d'ordres supérieurs dans toute la région utile du fluide. Les résultats obtenus dans le cas de la constance des paramètres sont donc valables au second ordre près. Nous verrons plus loin que ce second ordre intervient dans l'échange de matières mais pas pour la quantité de mouvement, la formule 11 donnant le coefficient de frottement τ est donc applicable en turbulence hétérogène avec gradients non

constants, nous allons voir sur un exemple l'usage qui peut être fait de cette propriété.

9. **Ecoulement entre deux plans.** — Soient P_1 et P_2 les deux plans distants de $2r$ (fig. 8). L'axe Ox, parallèle à la vitesse d'écoulement u, est situé à égale distance de l'un et de l'autre plan. La variable u, dont la valeur sur l'axe est u_0, n'est fonction que de y. Ecrivons que, en régime permanent, la résultante est nulle des forces agissant sur le parallélipipède ABCD de dimensions Δx, $2y$ et 1 perpendiculairement au plan de figure. Nous avons : $2yp - 2y(p - \Delta p) - f_1 - f_2 = 0$. Appelant γ la chute de pression par centimètre de longueur et τ la force de frottement tangentielle par unité de surface à l'ordonnée y nous obtenons : $\tau/y = \gamma = C^{te}$; la valeur de la constante s'obtient en introduisant le frottement τ_0 par unité de surface sur la paroi qui correspond à $y = r$, de là la relation classique : $\tau/y = \tau_0/r$. τ nous est donné par la formule 11 du paragraphe 5. En substituant nous arrivons à une relation entre A et du/dy qui peut s'écrire sous les deux formes :

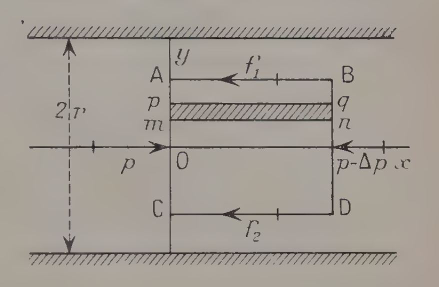


Fig. 8.

$$\frac{du}{dy} = -\frac{K_0}{2K_2}\frac{\tau_0}{\rho_0 A}\frac{y}{r} \quad (18) \qquad A = -\frac{K_0}{2K_2}\frac{\tau_0 y}{\rho_0 r}\frac{1}{du/dy} \quad (18')$$

Sous sa forme (18') elle permet de calculer A à partir des valeurs expérimentales de du/dy La mesure de A par les procédés que nous avons signalés au paragraphe 1 peut donc conduire à une vérification expérimentale.

Sous sa forme (18) elle permettrait de calculer la loi de distribution des vitesses dans une section s'il était possible d'obtenir par voie théorique A en fonction de y ou, comme dans la théorie de Karman, de du/dy et de ses dérivées.

Diffusion de la turbulence. — Le mécanisme de l'entretien de la turbulence dans une conduite est loin d'être parfaitement connu, mais il semble bien que l'agitation qui règne dans les régions centrales n'y prend pas naissance sur place ; elle provient de régions plus périphériques où elle trouve son origine soit sur les aspérités de la paroi, soit par instabilité des couches laminaires devant un gradient de vitesse trop élevé. L'idée générale qui guide cette étude incite à chercher la raison de cette progression de la turbulence vers l'intérieur de la conduite dans un transport de mouvement désordonné par les

masses matérielles qui diffusent ; elles emporteraient dans leur déplacement leur agitation turbulente comme elles emportent leur agitation moléculaire qui est la chaleur. Une différence cependant se présente entre les deux phénomènes : alors que la quantité de chaleur par unité de masse reste constante (ou ne s'accroît que de façon négligeable par suite de la dissipation d'énergie mécanique due à la viscosité) ; la turbulence, pour une masse fluide abandonnée à elle-même, décroît assez rapidement. L'énergie de turbulence est en effet une énergie cinétique en voie de décoordination par évolution vers la chaleur terme ultime de la décoordination. La loi de décroissance a été déterminée expérimentalement pour le cas de la turbulence homogène derrière grille, elle est représentée par la formule : $\frac{1}{i} = ax + b$, où i est l'intensité de la turbulence définie par le fil chaud, x la distance à la grille, a et b deux constantes. La distance x étant liée à la durée t nécessaire pour la parcourir par $x = u_0 t$, on en déduit la loi d'amortissement dans le temps :

$$\frac{1}{i} = \alpha t + b \qquad (19)$$

en posant $\alpha = u_0 a$. Cette loi nous sera utile dans la suite.

Admettons donc que la turbulence est soumise a un transfert comme la chaleur et la quantité de mouvement, pour étudier quantitativement le phénomène il est nécessaire de définir numériquement la grandeur assujettie à être transférée que nous dénommerons *quantité de turbulence*. Il est assez naturel de faire appel pour cette définition au paramètre A qui mesure l'intensité de la turbulence du point de vue de la diffusion ; admettant une proportionnalité de facteur γ nous poserons :

quantité de turbulence dans le volume $\Delta\omega$: $\Delta\mathfrak{T} = \gamma A \Delta\omega$;

quantité de turbulence dans la masse Δm : $\Delta\mathfrak{T} = \frac{\gamma A}{\rho_0} \Delta m$.

Envisageons alors l'élément de volume hachuré sur la figure 8. A travers nm d'aire Δx diffuse dans le temps Δt, dans le sens des y positifs, la masse : $\Delta m = \frac{K_1}{K_0} \rho_0 \sqrt{A \Delta t} \Delta x$, A étant la diffusivité à l'ordonnée y. Cette masse provient d'une distance : $l = \frac{K_2}{K_1} \sqrt{A \Delta t}$ où la diffusivité est : $A - l \frac{dA}{dy}$, elle introduit donc dans l'élément la quantité de turbulence $\frac{\Delta m \gamma}{\rho_0} \left(A - l \frac{dA}{dy}\right)$. En sens inverse diffuse une masse égale qui, étant en provenance d'une ordonnée $y + l$, fait sortir de l'élément : $\frac{\Delta m \gamma}{\rho_0} \left(A + l \frac{dA}{dy}\right)$. De cet échange résulte l'*introduction* dans l'élément de volume d'une quantité de turbulence :

$$\mathfrak{T} = -\frac{2\gamma}{\rho_0} \Delta m l \frac{dA}{dy} = -\frac{2K_2}{K_0} \gamma A \frac{dA}{dy} \Delta x \Delta t.$$

On verrait de même que par la face pq il sort : $\mathfrak{T} + \frac{d\mathfrak{T}}{dy} dy$ et que par conséquent l'ensemble de ces opérations a pour effet de *laisser* dans l'élément :

$$\Delta\mathfrak{T} = \mathfrak{T} - \left(\mathfrak{T} + \frac{d\mathfrak{T}}{dy} dy\right) = -\frac{d\mathfrak{T}}{dy} dy = \frac{2K_2}{K_0} \gamma \frac{d}{dy}\left(A \frac{dA}{dy}\right) \Delta x dy \Delta t. \quad (20)$$

Si nous nous supposons en une région où il ne se crée pas de turbulence sur place $\Delta\mathfrak{T}$ doit disparaître par amortissement dans le volume $\Delta\omega = \Delta x dy$ et dans la durée Δt.

L'intensité de diffusion mesurée par A ne s'amortit pas nécessairement suivant la même loi que l'intensité de fluctuation de vitesse que nous avons désignée par i dans la formule 19 ; une évolution parallèle des deux phénomènes est cependant probable ce qui nous conduit à poser : $\frac{1}{A} = \alpha' t + b$, et par différenciation : $\frac{\Delta A}{A^2} = -\alpha' \Delta t$. La quantité de turbulence qui disparaît dans le temps Δt et dans un volume $\Delta\omega$ est donc :

$$\Delta\mathfrak{T} = \gamma \Delta A \Delta\omega = \gamma\alpha' A^2 \Delta\omega \Delta t \quad (21)$$

en valeur absolue.

Revenons à l'élément $nmpq$ de la figure 8, si nous nous trouvons dans une région où il ne se fait pas de turbulence sur place nous devons écrire l'égalité entre l'excès de quantité de turbulence qui pénètre dans l'élément (donnée par la formule 20), et ce qui disparaît par amortissement (suivant la formule 21), nous sommes conduit à l'équation différentielle :

$$\frac{1}{2K} \frac{d^2A^2}{dy^2} = \frac{A^2}{\lambda^2}. \quad (22)$$

Nous avons désigné par $1/\lambda^2$ la constante α' de façon que λ soit homogène à une longueur et posé pour simplifier l'écriture $K = K_0/2K_2$.

L'intégrale convenant au problème, qui doit être symétrique par rapport à l'axe des x, est :

$$A = A_0\sqrt{\text{ch } \omega x} \quad \text{avec} \quad \omega^2 = 2K/\lambda^2. \quad (23)$$

A_0 est la valeur de A sur l'axe. Par substitution dans 18 on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{du}{dy} = -\frac{K\tau_0}{\rho_0 A_0 r} \frac{y}{\sqrt{\text{ch } \omega y}} \quad (24)$$

dont l'intégration conduit à :

$$u_0 - u = \frac{K\tau_0}{\rho_0 A_0 r} \int_0^y \frac{y dy}{\sqrt{\text{ch } \omega y}},$$

u_0 est la vitesse sur l'axe.

Posons conformément à l'usage $u_* = \sqrt{\tau_0/\rho_0}$ et $z = y/r$; faisons le changement de variable : $\omega y = s$, nous obtenons :

$$\frac{u_0 - u}{u_*} = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}} \frac{\lambda^2}{A_0 r} \int_0^{\alpha z} \frac{s ds}{\sqrt{\text{ch}\, s}} = C \int_0^{\alpha z} \frac{s ds}{\sqrt{\text{ch}\, s}} \tag{25}$$

en posant :

$$\alpha = \omega r = \sqrt{2K} \frac{r}{\lambda} \quad (26) \qquad \text{et} \qquad C = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}} \frac{\lambda^2}{A_0 r} \tag{27}$$

$(u_0 - u)/u_*$ a été déterminé par divers expérimentateurs, particulièrement par Nikuradse. Nous avons fait figurer sur le graphique de la figure 9 la courbe autour de laquelle se rangent les points expérimentaux [1], les gros points sont calculés par la formule 25 en adoptant $C = 10$ et $\alpha = 1{,}25$. On obtient la coïncidence entre la courbe théorique et la courbe expérimentale jusque dans les environs de $z = 0{,}8$, ce qui est complètement en accord avec nos hypothèses : au delà de $z = 0{,}8$ se fait sentir l'influence de la paroi et il n'est plus admissible que le phénomène se réduise à un simple amortissement de turbulence diffusée. Cette limitation est en accord également avec les expériences dans lesquelles Reichardt [2] a mesuré l'intensité des fluctuations transversales de vitesse dans une conduite de section rectangulaire allongée. La valeur quadratique moyenne de ces fluctuations passe par un maximum pour $z = 0{,}8$, montrant ainsi l'intervention dans la région plus proche de la paroi d'un phénomène nouveau. Il serait intéressant de confronter les résultats des mesures de l'intensité de la turbulence définie par le fil chaud avec les valeurs du paramètre de diffusivité mesurées par les méthodes indiquées au paragraphe 1.

La loi $(u - u_0)/u_* = f(z)$ est universelle, elle s'applique quel que soit r et la rugosité des parois, C et α sont donc des constantes absolues et dont nous connaissons les valeurs numériques. En éliminant λ entre les relations 26 et 27, on peut calculer : $A_0 = \frac{2K}{C\alpha^2}\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}}\, r$. $\frac{2K}{C\alpha^2}$ est un facteur numérique dont la valeur 1/1,95 peut sans inconvénient être prise égale à 1/2 (nous avons pris $K = 4$, ce qui correspond à une loi de distribution $F = e^{-\alpha^2}$). L'expression de A_0 devient :

$$A_0 = 0{,}5 \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}}\, r. \tag{28}$$

La turbulence sur l'axe, d'autant plus grande que A_0 est plus grand, s'accroît donc lorsque augmente le frottement à la paroi, ce qui est

[1] Les expériences se rapportent à des conduites circulaires mais la loi de répartition est la même dans les deux cas.

[2] Reichardt. *La mesure des oscillations turbulentes*, traduction GRA, nº 359.

assez normal, et aussi lorsque l'épaisseur $2r$ de la conduite devient plus grande, ici encore le résultat ne présente rien d'extraordinaire, pour obtenir le même frottement avec un passage plus large il faut que la turbulence soit plus grande. La relation 28 peut être mise sous une forme plus suggestive du point de vue de la similitude : en l'écrivant $2ru_*/A_0 = 4$ on fait apparaître un nombre de Reynolds qui doit rester constant. La mesure de A_0 effectuée suivant les procédés du paragraphe 1, jointe à des mesures de pertes de charges, permettrait une vérification expérimentale de la relation.

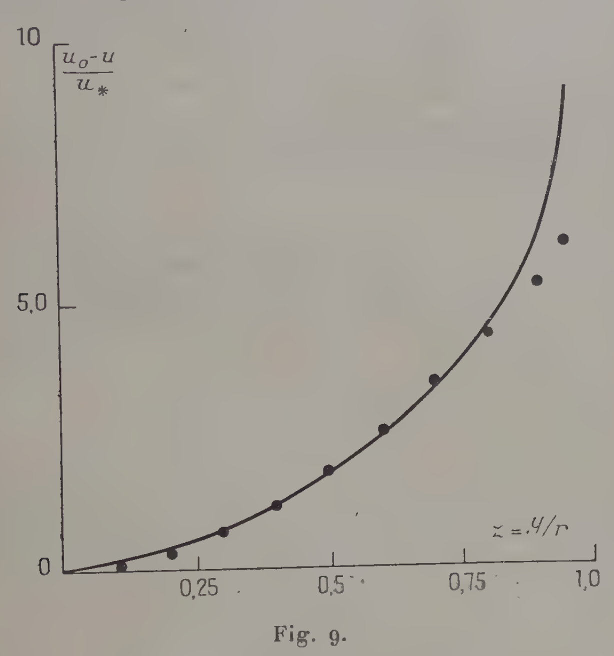


Fig. 9.

La formule 28 peut enfin nous conduire à l'évaluation numérique de A_0. Admettons la formule classique du coefficient de frottement pour une canalisation : $C_x = \tau_0 \Big/ \frac{1}{2}\rho_0 u_0^2 = 0{,}070 \mathcal{R}_{u_0,r}^{-0{,}25}$ où $\mathcal{R}$ est le nombre de Reynolds de l'écoulement rapporté au rayon. τ_0/ρ_0 s'en déduit immédiatement, en remplaçant dans la formule 28 on obtient :

$$A_0 = 0{,}05 \nu^{1/8}(2r.u_0)^{7/8} \qquad \text{et} \qquad A_0/\nu = 0{,}05 R_{u_0,2r}^{7/8}.$$

ν est la viscosité cinématique moléculaire (1).

(1) La formule donnant C_x est pour une conduite circulaire, pour le cas envisagé on peut cependant espérer un ordre de grandeur.

Dans le tableau ci-dessous nous avons fait figurer les valeurs de A_0/ν pour divers nombres de Reynolds et la valeur de A_0 pour de l'air à la température ordinaire ayant un ν de 0,15 CGS.

$\mathcal{R}u_0$, $2r$	2 000	10^4	10^5	10^6
A_0/ν	38	158	1 185	8 870
A_0 CGS	5,7	24	178	1 330

Pour l'eau dont la viscosité cinématique est à la température ordinaire environ 10 fois moindre que pour l'air il faudrait diviser les A_0 par 10.

10. Les calculs du deuxième ordre en turbulence hétérogène. — Rappelons l'hypothèse fondamentale : la masse qui diffuse par unité de surface entre les instants o et t d'un élément dy_0 d'ordonnée y_0 dans un élément dy d'ordonnée y est donnée par la formule :

$$dm = \frac{\rho_0}{K_0} dy_0 dy g F[g(y - y_0)] \tag{4}$$

avec : $g = 1/\sqrt{At}$ et A fonction de y_0 seul.

A partir de là on calcule, comme pour le cas de l'homogénéité, que la masse totale qui franchit entre les instants o et t une surface AB d'aire unité située dans un plan normal à la direction de diffusion (supposé à l'ordonnée O, voir fig. 4) est :

$$m = \frac{\rho_0}{K_0} \int_0^\infty dy_0 \int_0^\infty g F[g(y - y_0)] dy.$$

Par raison de commodité nous avons supposé ici y_0 positif contrairement à la convention du paragraphe 1, la masse m est dans ces conditions celle qui diffuse dans le sens des y négatifs. Faisons dans la première intégrale le changement de variable : $\alpha = g(y - y_0)$, il ne prête à aucune difficulté car g ne dépend pas de la variable d'intégration y, nous avons :

$$m = \frac{\rho_0}{K_0} \int_0^\infty dy_0 \int_{gy_0}^\infty F(\alpha) d\alpha.$$

Nous ne pouvons pas poursuivre comme il a été fait précédemment g étant fonction de y_0, en limitant son développement aux deux pre-

miers termes nous l'écrirons : $g = g_0 + g_1 y_0$, g_0 et g_1 s'expriment en fonction du paramètre de diffusivité par :

$$g_0 = 1/\sqrt{A_0 t} \qquad \text{et} \qquad g_1 = \left(\frac{dg}{dy_0}\right)_{y_0=0} = -\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{A_0 t}}\frac{1}{A_0}\frac{dA_0}{dy_0} \tag{29}$$

Nous avons désigné par A_0 la valeur de A pour $y_0 = 0$ et par dA_0/dy_0 la valeur pour $y_0 = 0$ de la dérivée dA/dy_0.

Remarquant maintenant que :

$$\int_{gy_0}^{\infty} = \int_{g_0 y_0 + g_1 y_0^2}^{\infty} = \int_{g_0 y_0}^{\infty} - \int_{g_0 y_0}^{g_0 y_0 + g_1 y_0^2}$$

nous pouvons écrire :

$$m = \frac{\rho_1}{K_0}\int_0^{\infty} dy_0 \int_{g_0 y_0}^{\infty} F(\alpha) d\alpha - \frac{\rho_0}{K_0}\int_0^{\infty} dy_0 \int_{g_0 y_0}^{g_0 y_0 + g_1 y_0^2} F(\alpha) d\alpha.$$

L'expression de la masse m est donc la différence de deux termes que nous désignerons par m_0 et m_1.

Le premier terme est celui qui a été obtenu pour la turbulence homogène. Le changement de variable : $\beta = g_0 y_0$ conduit à l'expression du paragraphe 1 :

$$m_0 = \frac{\rho_0}{K_0} K_1 \cdot \frac{1}{g} = \rho_0 \frac{K_1}{K_0}\sqrt{A_0 t} \qquad \text{avec} \qquad K_1 = \int_0^{\infty} d\beta \int_{\beta}^{\infty} F(\alpha) d\alpha$$

quant au second terme nous pouvons l'écrire :

$$m_1 = \frac{\rho_0}{K_0}\int_0^{\infty} g_1 y_0^2 F[g_0 y_0 + \varepsilon g_1 y_0^2] dy_0, \tag{30}$$

ε étant un nombre positif inférieur à 1 de façon que l'argument de F soit compris entre $g_0 y_0$ et $g_0 y_0 + g_1 y_0^2$.

En remplaçant g_0 et g_1 par leurs expressions en fonction de $A_0 t$ données par les formules 29 l'intégrale 30 devient :

$$m_1 = \frac{\rho_0}{K_0}\int_0^{\infty} g_1 y_0^2 F\left[\frac{1}{\sqrt{A_0 t}}(y_0 + \varepsilon\mu y_0^2)\right] dy_0 \tag{31}$$

pour abréger nous avons désigné par μ l'expression : $-\frac{1}{2A_0}\frac{dA_0}{dy_0}$.

En turbulence hétérogène comme en turbulence homogène, la nature physique du problème impose à l'épaisseur de fluide dans laquelle se produit l'échange de tendre vers zéro en même temps que la durée d'échange t. Soit alors Y_0 une valeur de y_0 telle que pour $y_0 \leqslant Y_0$ le second terme de $y_0 + \mu y_0^2$ soit négligeable devant le premier ; nous pouvons choisir t assez petit pour que l'échange soit pratiquement localisé dans la couche d'épaisseur Y_0 c'est-à-dire dans une

région où l'influence du terme $\varepsilon\mu y_0^2$, plus petit que μy_0^2, puisse être négligé, 31 devient alors après le changement de variable :

$$\beta = y_0/\sqrt{A_0 t} = g_0 y_0, \quad m_1 = \frac{\rho_0}{K_0}\frac{g_1}{g_0^3}\int_0^\infty \beta^2 F(\beta) d\beta = -\frac{K_3}{2K_0}\rho_0 \frac{dA}{dy_0} t \quad (32)$$

en introduisant un nouveau facteur numérique : $K_3 = \int_0^\infty \beta^2 F(\beta) d\beta$ et en supprimant la particularisation inutile maintenant que AB est à l'ordonnée zéro [1].

Un calcul analogue donnerait la masse diffusant dans le sens des y positifs ; g_0 conserve la même valeur mais g_1 change de signe, ce qui conduit au résultat : $m' = m'_0 + m'_1$ avec $m'_0 = m_0$ et $m'_1 = m_1$.

Les deux transferts se compensent donc en ce qui concerne le terme d'*homogénéité* m, mais les termes complémentaires m_1 et m'_1 ajoutent leurs effets donnant lieu au transfert résultant, compté positivement dans le sens des y positifs :

$$2m_1 = -\rho_0 \frac{K_3}{K_0}\frac{dA}{dy_0} t.$$

La proportionnalité à t *permet de conclure en l'existence d'un flux constant de matière s'effectuant suivant la direction de diffusion dans le sens des turbulences décroissantes et proportionnel au gradient du paramètre de diffusivité.*

La théorie moléculaire de la diffusion en milieu hétérogène conclut elle aussi en l'existence d'un flux constant de matière à travers la surface de diffusion dû au passage excédentaire des molécules qui diffusent le plus vite ; ce flux doit être compensé par un courant d'ensemble en sens inverse pour maintenir la densité constante. Dans l'un comme dans l'autre cas la raison du phénomène est dans le fait que la diffusion est commandée par les conditions au lieu à partir duquel elle se produit. En diffusion turbulente la masse qui passe vers les turbulences décroissantes est nécessairement plus grande que la masse qui passe en sens inverse car elle provient d'une région où la turbulence étant plus grande les échanges sont plus actifs.

11. Le flux de masse et le transfert de quantité de mouvement. — Reprenons le raisonnement du paragraphe 5 nous reportant à la figure 5, envisageons un écoulement parallèle à Ox dont la vitesse, u_0 sur l'axe, n'est fonction que de y. La durée du passage d'un élément fluide le long de $AB = \Delta x$ est $\Delta t = \Delta x / u_0$. Au cours de cette durée il se fait par diffusion à travers AB un échange de matière

(1) Sans faire appel au sens physique de l'intégrale 31 on pourrait parvenir au même résultat par un raisonnement purement analytique qui ne supposerait que la convergence de l'intégrale.

entre les régions 1 et 2 du fluide. De 2 vers 1 passe une masse qui se décompose en deux parties m_0 et m_1 :

$$m_0 = \rho_0 \frac{K_1}{K_0}\sqrt{A_0 \Delta t}\Delta x \qquad \text{et} \qquad m_1 = -\frac{1}{2}\rho_0 \frac{K_3}{K_0}\left(\frac{dA}{dy_0}\right)_0 \Delta t \Delta x$$

$(dA/dy_0)_0$ étant la valeur de la dérivée de A par rapport à y pour $y = 0$, et le signe — indiquant que le transfert de matière a lieu dans le sens des A décroissants. On voit que m_1 est d'un ordre infinitésimal supérieur en Δt par rapport à m_0. De 1 vers 2 diffuse dans le même temps une masse m'_0 égale à m_0 et une masse m'_1 égale en valeur absolue à m_1 mais de signe contraire. A des infiniment petits près d'ordres supérieurs la distance moyenne de provenance de ces masses est pour les deux sens de diffusion : $l = \frac{K_2}{K_1}\sqrt{A_0 t}$. Si nous désignons par Γ le gradient de vitesse, la quantité de mouvement passant de 2 en 1 à travers AB et dans le temps Δt est :

$$m\Gamma l = m_0\Gamma l + m_1\Gamma l = \rho_0\Gamma\Delta x\left[\frac{K_2}{K_0}A_0\Delta t - \frac{1}{2}\frac{K_2K_3}{K_0K_1}\left(\frac{dA}{dy}\right)_0\sqrt{A}\Delta t^{3/2}\right]$$

ce qui donne pour l'unité de temps et l'unité de surface :

$$\rho_0\Gamma\left[\frac{K_2}{K_1}A_0 - \frac{1}{2}\frac{K_2K_3}{K_0K_1}\left(\frac{dA}{dy}\right)_0\sqrt{A_0\Delta t}\right].$$

Le terme correspondant au passage complémentaire de matière est négligeable pour être infiniment petit en Δt. L'hétérogénéité de la turbulence n'apporte donc pas de modification dans le transfert de quantité de mouvement si nous nous tenons dans l'infiniment petit. Nous retrouvons un résultat déjà énoncé mais nous obtenons quelques précisions sur son mécanisme.

12. Les conséquences du flux de masse sur l'écoulement. — Reprenons l'exemple de l'écoulement entre deux plans parallèles et envisageons l'élement de volume $mnpq$ de la figure 8. Par la face mn il pénètre dans l'élément une masse du fluide : $m_1 = \frac{1}{2}\rho_0\frac{K_3}{K_0}\frac{dA}{dy}\Delta x\Delta t$; par la face pq il sort dans le même temps : $m_1 + \frac{dm_1}{dy}dy$. Finalement la masse qui entre présente sur la masse qui sort l'excès :

$$-\frac{dm_1}{dy}dy = \rho_0\frac{K_3}{K_0}\cdot\frac{d^2A}{dy^2}\Delta x\Delta t dy.$$

On peut supposer que cet excès de masse s'évacue par la face qn produisant un accroissement de la vitesse : $\Delta u = \frac{K_3}{K_2}\frac{d^2A}{dy^2}\Delta x$. Si cet accroissement de vitesse reste faible devant la vitesse générale u, même sur une longueur importante de conduite, l'hypothèse de l'évacuation par

cette voie est admissible ; elle ne le serait pas dans le cas contraire car on devrait alors admettre un perpétuel remaniement dans la répartition des vitesses lorsqu'on s'éloigne vers l'aval dont l'expérience n'a jamais montré l'existence.

Pour obtenir l'ordre de grandeur de $\Delta u/\Delta x$ nous dériverons deux fois l'expression du paramètre de diffusivité obtenu au paragraphe 9 : $A = A_0\sqrt{\text{ch}\,\omega y}$; nous utiliserons ensuite les formules 26 et 28 donnant ω et A_0. Le calcul effectué pour un point de l'axe conduit à : $\Delta u = 0{,}8\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}}\frac{\Delta x}{r}$. Les expériences Nikuradse donnent le rapport : $u_0\Big/\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}}$ de la vitesse u_0 sur l'axe à la vitesse de frottement $\sqrt{\tau_0/\rho_0}$; pour une conduite lisse il est de l'ordre de 31, numériquement cela conduit à : $\frac{1}{u_0}\frac{\Delta u}{\Delta x}r = \frac{0{,}8}{31}$ soit environ 1/40. Sur une longueur égale au rayon la vitesse s'accroîtrait donc du quarantième de sa valeur, elle serait doublée après un parcours de 20 diamètres. Le résultat est inadmissible ; si le phénomène du flux de masse a lieu effectivement des courants de retour ayant une composante radiale importante doivent nécessairement se produire, ce qui ne peut aller sans provoquer quelques désordres dans l'écoulement. Ainsi pourrait peut-être s'expliquer l'entretien de la turbulence dans des régions éloignées des parois où le phénomène se superposerait au transfert par les masses qui diffusent.

13. Le sens physique des résultats précédents. — Revenons aux formules du paragraphe précédent et rapportons à l'unité de temps la quantité de mouvement et les masses matérielles transmises à travers l'unité de surface, cela revient à prendre Δt pour infiniment petit principal, nous avons :

$$\left.\begin{aligned} &\Delta mv = \rho_0\Gamma\left[\frac{K_2}{K_0}A - \frac{K_2K_3}{2K_0K_1}\frac{dA}{dy}\sqrt{A\Delta t}\right] \\ &\Delta m_{1,2} = \rho_0\frac{K_2}{K_0}\frac{\sqrt{A}}{\sqrt{\Delta t}} + \rho_0\frac{K_3}{2K_0}\frac{dA}{dy} \qquad \Delta m_{2,1} = \rho_0\frac{K_2}{K_0}\frac{\sqrt{A}}{\sqrt{\Delta t}} - \rho_0\frac{K_3}{2K_0}\frac{dA}{dy} \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Pendant les premiers instants du phénomène d'échange les masses diffusées en raison du passage principal sont infiniment grandes, il ne leur correspond cependant qu'un transfert de quantité de mouvement fini car la distance d'où elles proviennent est infiniment petite, et de ce dernier fait résulte aussi que la masse complémentaire : $\frac{K_3}{2K_0}\rho_0\frac{dA}{dy}$, qui est finie, ne donne qu'un transfert négligeable. A l'inverse pour l'échange de matière les masses complémentaires finies donnent lieu à un transfert alors que les masses principales,

bien qu'infinies, n'interviennent pas car elles se compensent en raison de leurs égalités en valeurs absolues. Tout se coordonne donc bien dans l'infiniment petit, il n'en serait plus de même si nous laissions au temps le loisir de croître, les termes que nous tenons négligeables dans les formules 33 prendraient de l'importance, ainsi que ceux qui ont été négligés en limitant le développement de $y = 1/\sqrt{At}$ au premier ordre infinitésimal. Les calculs conduiraient donc à des résultats très variables suivant le temps d'échange si nous ne nous tenions pas dans l'infiniment petit. A l'inverse de la théorie de l'échange en milieu homogène la théorie en milieu hétérogène impose l'infiniment petit. La raison physique en est bien simple, si nous nous éloignons de façon notable de la surface d'échange il va de soi que le fluide dans son trajet de diffusion ne conserve pas les caractéristiques de son point de départ ; cette conservation que nous postulons est une vérité approchée, d'autant plus approchée que la distance sur laquelle nous l'admettons est plus faible. Les résultats que nous avons obtenus pourraient donc prétendre à une exactitude parfaite si nous pouvions tabler sur des infiniment petits mathématiques, mais en milieu turbulent, dans la marche au toujours plus petit, nous serons arrêtés bien avant l'échelle moléculaire par une échelle de turbulence variable suivant les cas. Des courants irréguliers, coordonnés dans des espaces plus ou moins grands, vont se superposer, quels sont ceux que nous tiendrons pour de la turbulence ? Il semble qu'une définition acceptable serait qu'un courant est coordonné si sa surface de section représente une fraction importante de la surface d'échange envisagée, et qu'il y a turbulence dans le cas contraire. Dans le problème de l'écoulement entre deux plans par exemple il y aurait un échange turbulent donnant lieu aux résultats calculés et des courants coordonnés, ce qui ne veut pas dire réguliers, qui écouleraient l'excès de masse transmis par diffusion : ces courants se résoudraient eux-mêmes progressivement en turbulence suivant un processus à étudier.

A envisager le concret nous voyons donc apparaître bien des complications. Il est bien évident qu'un phénomène aussi complexe que la turbulence ne peut se laisser enfermer dans un schéma simple. L'intérêt de celui que nous avons présenté est d'offrir une base théorique à un procédé expérimental nouveau à introduire pour l'étude quantitative de la turbulence. Par ailleurs il est un essai pour traiter dans le continu une stylisation idéale des phénomènes de diffusion.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉTHODES DE LA SECONDE QUANTIFICATION ET DE L'ESPACE DE CONFIGURATION EN THÉORIE RELATIVISTE DES SYSTÈMES DE PARTICULES :

APPLICATION A LA DÉRIVATION D'ÉQUATIONS RELATIVISTES POUR LE DEUTÉRON

Par M. Maurice JEAN

INTRODUCTION

Les développements récents en théorie quantique des champs ont essentiellement apporté des méthodes de calcul puissantes pour le traitement des problèmes relativistes, notamment en ce qui concerne les problèmes de collisions. Aussi l'attention a-t-elle été attirée, à nouveau, sur l'intérêt que présente l'étude directe de l'aspect relativiste de bon nombre de problèmes pour lesquels on avait, jusqu'ici, supposé l'approximation non relativiste suffisante C'est en particulier le cas [1] pour l'interprétation théorique des forces nucléaires à l'aide des champs mésiques et plus spécialement encore lorsqu'il s'agit d'expliquer les états stables du plus simple des noyaux : le deutéron. La théorie mésique qui semble, à l'heure actuelle, donner la meilleure interprétation, tout au moins qualitative, du plus grand nombre de faits expérimentaux, c'est-à-dire la théorie du méson pseudoscalaire, n'a pas permis, jusqu'ici, de traiter d'une manière satisfaisante le problème du deutéron. C'est que l'on a longtemps considéré comme

suffisante l'approximation statique pour le potentiel d'interaction déduit de la théorie des champs. Or il se trouve que dans le cas du méson pseudoscalaire, ce potentiel présente une singularité trop forte, aux courtes distances, pour permettre l'existence d'états stables pour le système de deux nucléons. Les théories échafaudées pour tenter de pallier à cette difficulté, en particulier la théorie bien connue du mélange de mésons pseudoscalaires et vectoriels de Möller et Rosenfeld, échouèrent lorsque après leurs premiers succès on s'efforça d'en tirer tout le parti possible. Cependant dans un important mémoire L. Van Hove [2] a montré que si l'on traite d'une manière complètement relativiste l'hamiltonien d'interaction entre champ de nucléons et champ de mésons pseudoscalaires, l'élément de matrice de cet hamiltonien correspondant aux forces nucléaires est moins singulier pour les grands transferts de moment que ne l'est le potentiel statique. Ce résultat a fait naître l'espoir que la prise en considération des effets relativistes pourrait amenuiser suffisamment la singularité de l'interaction pseudoscalaire entre nucléons pour permettre l'existence d'états stables pour le deutéron. Toutefois la question du choix des équations relativistes à utiliser pour décrire le système de deux nucléons restait encore fort obscure : c'est pour essayer de l'éclaircir que ce travail fut entrepris. Une possibilité d'attaque de ce problème, déjà utilisée par I. Tamm [3], puis reprise par S. M. Dancoff [4], consiste à effectuer le passage de la seconde quantification à l'espace de configuration. C'est ce point de vue qui est développé systématiquement dans ce travail, par la généralisation de méthodes dues à V. Fock [5]. Finalement une tentative d'extension de ces méthodes, dans le cadre de la théorie covariante de perturbation, est donnée qui conduit à l'équation récemment proposée par H. Bethe et E. Salpeter [6], permettant l'utilisation des techniques de calcul de R. P. Feynman [7] et F. J. Dyson [8].

PREMIÈRE PARTIE

FORMALISME GÉNÉRAL DU PASSAGE DE LA SECONDE QUANTIFICATION A L'ESPACE DE CONFIGURATION

CHAPITRE PREMIER

CHAMP DE FERMIONS SANS INTERACTION

A. — Formulation covariante dans l'espace des coordonnées.

La description covariante du champ de fermions due à J. Schwinger [9] sera utilisée dans ce qui suit. Pour alléger l'exposé, nous nous contenterons de référer aux résultats établis par Schwinger, en utilisant les mêmes notations [1].

Le procédé de passage de la méthode de la seconde quantification à celle de l'espace de configuration reposant essentiellement sur la construction d'une représentation de Fock, nous nous emploierons d'abord à définir les opérateurs nombre de particules.

I. — Les opérateurs nombre de fermions et d'antifermions [10]

L'opérateur de la charge totale :

$$Q = \frac{ie}{2} \int_\sigma d\sigma_\mu \left\{ \overline{\psi}(x)\gamma_\mu\psi(x) - \overline{\psi}'(x)\gamma_\mu\psi'(x) \right\} \tag{I.1}$$

peut s'exprimer, comme on le conçoit intuitivement, sous la forme du produit de la valeur de la charge élémentaire par la différence des opérateurs nombre de fermions N et nombre d'antifermions N', c'est-à-dire :

$$Q = e(N - N'). \tag{I.2}$$

Cette décomposition est rendue possible par l'introduction des opérateurs auxiliaires $\psi^{(+)}(x)$ et $\psi^{(-)}(x)$, ainsi que $\psi'^{(+)}(x)$ et $\psi'^{(-)}(x)$ définis par Schwinger (9*b*).

[1] Nous ferons, à l'occasion, suivre le numéro de la référence de celui de l'équation utilisée. On posera, dans ce qui suit, $\hbar = c = 1$.

On montre alors que la charge totale peut s'écrire :

$$\frac{Q}{e} = i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi^{(+)}(x) - i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi'^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi'^{(+)}(x). \tag{I.3}$$

Ce sont les deux termes du second membre qui seront identifiés aux opérateurs N et N'. Ainsi on posera :

$$N = i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi^{(+)}(x) \quad \text{et} \quad N' = i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi'^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi'^{(+)}(x). \tag{I.4}$$

L'interprétation des opérateurs hermitiques N et N' comme opérateurs nombre de particules se justifie aisément. Il est en effet facile de vérifier les relations :

$$\begin{cases} [\psi^{(+)}(x), N] = \psi^{(+)}(x), & [\psi'^{(+)}(x), N'] = \psi'^{(+)}(x), \\ [\overline{\psi^{(+)}}(x), N] = -\overline{\psi^{(+)}}(x), & [\overline{\psi'^{(+)}}(x), N'] = -\overline{\psi'^{(+)}}(x), \\ [\psi^{(+)}(x), N'] = [\overline{\psi^{(+)}}(x), N'] = [\psi'^{(+)}(x), N] = [\overline{\psi'^{(+)}}(x), N] = 0, \end{cases} \tag{I.5}$$

les deux opérateurs N et N' commutant entre eux. Le problème des valeurs propres de ces opérateurs s'étudie alors, à l'aide des relations ci-dessus, de la manière classique. Soit Φ_n le vecteur propre de N correspondant à la valeur propre n, on montre que $\psi^{(+)}(x)\Phi_n$ *est aussi un vecteur propre de* N *correspondant à la valeur propre* $n - 1$. De même $\overline{\psi^{(+)}}(x)\Phi_n$ *est aussi un vecteur propre de* N *correspondant à la valeur propre* $n + 1$. De plus, *les valeurs propres de* N *sont toutes entières, positives ou nulles*. Le vecteur propre Φ_0 correspondant à la valeur propre zéro satisfait à l'équation

$$\psi^{(+)}(x)\Phi_0 = 0. \tag{I.6}$$

Les mêmes raisonnements peuvent être repris avec l'opérateur N'. Finalement on voit que les opérateurs N et N' peuvent être interprétés comme opérateurs nombre de fermions et d'antifermions. Les opérateurs auxiliaires $\psi^{(+)}$ et $\psi'^{(+)}$ sont les opérateurs d'absorption d'un fermion et d'un antifermion. Les opérateurs $\overline{\psi^{(+)}}$ et $\overline{\psi'^{(+)}}$ sont ceux de création.

II. — Construction explicite d'une représentation de Fock

Le problème de la construction explicite des vecteurs propres des opérateurs N et N' sera maintenant étudié plus en détail. Nous serons ainsi amené à construire une représentation dans laquelle les opérateurs N et N' sont diagonaux, c'est-à-dire une représentation de Fock. Nous réexaminerons à cette occasion la question de l'équivalence du formalisme de la seconde quantification et de celui de l'espace de configuration. La méthode utilisée ici est en fait une extension et une

mise en forme covariante de celle indiquée dans le cas non relativiste par R. Becker et C. Leibfried [11].

Les opérateurs N et N′ commutant il est possible de les diagonaliser simultanément. Soit Φ_0 le vecteur propre correspondant simultanément aux valeurs propres zéro des deux opérateurs N et N′ :

$$N\Phi_0 = N'\Phi_0 = 0. \tag{I.7}$$

Il satisfait donc les équations (¹) :

$$\psi^{(+)}(x)\Phi_0 = \psi'^{(+)}(x)\Phi_0 = 0.$$

Nous supposons, par ailleurs, que Φ_0 est normé à un. Il est clair, d'après ce qui précède, que $\overline{\psi^{(+)}(x)}\Phi_0$ est aussi vecteur propre de N correspondant à la valeur propre $n = 1$. De même en appliquant n fois l'opérateur $\overline{\psi^{(+)}}$ sur le vecteur Φ_0 on obtiendra un vecteur propre de N correspondant à la valeur propre n. D'une manière générale le vecteur :

$$\text{(I.8)}\quad \left\{ \begin{aligned} &\overline{\Phi}(x_1 \ldots x_n\,;\, x'_1 \ldots x'_{n'}) \\ &\qquad = (n!\,n'!)^{-\frac{1}{2}}\,\overline{\psi^{(+)}}(x_1) \ldots \overline{\psi^{(+)}}(x_n)\overline{\psi'^{(+)}}(x'_1) \ldots \overline{\psi'^{(+)}}(x_{n'})\Phi_0 \end{aligned} \right.$$

est un vecteur propre simultané des opérateurs N et N′ pour les valeurs propres n et n'. Nous utiliserons aussi, pour le vecteur (I.8), la notation, introduite par Dirac [12], de « vecteur droite » : $\overline{|\,x_1 \ldots x_n\,;\, x'_1 \ldots x'_{n'})}$ (²). On simplifie ainsi notablement l'écriture des éléments de matrice. De préférence au vecteur « imaginaire conjugué » (cf. Dirac [12]) de $\overline{\Phi}$, nous introduirons un vecteur « adjoint » :

$$\text{(I.9)}\quad \left\{ \begin{aligned} &\Phi(x_1 \ldots x_n\,;\, x'_1 \ldots x'_{n'}) \\ &\qquad = (n!\,n'!)^{-\frac{1}{2}}\,\Phi_0^*\psi'^{(+)}(x'_{n'}) \ldots \psi'^{(+)}(x'_1)\psi^{(+)}(x_n) \ldots \psi^{(+)}(x_1) \end{aligned} \right.$$

pour des raisons de commodité dans l'écriture des expressions relativistes. On utilisera encore pour le vecteur « adjoint » (I.9) la notation de « vecteur gauche » : $(x_1 \ldots x_n\,;\, x'_1 \ldots x'_{n'}\,|$.

L'ensemble des vecteurs $\overline{\Phi}$ défini par (I.8) forme, avec Φ_0, un système complet de vecteurs propres des opérateurs N et N′. Il est facile de vérifier, à l'aide des règles d'anti-commutation, que l'application d'un opérateur $\psi^{(+)}$, $\psi'^{(+)}$, $\overline{\psi^{(+)}}$ ou $\overline{\psi'^{(+)}}$ sur un vecteur quelconque $\overline{\Phi}$

(¹) On voit que le vecteur Φ_0 est le vecteur du vide de Schwinger, correspondant à la plus petite valeur propre de l'énergie.

(²) Pour alléger l'écriture on abrégera souvent en écrivant $\ldots x_n$ au lieu de $x_1 \ldots x_n$.

redonne un vecteur ou une combinaison linéaire des vecteurs du système. On trouve les relations importantes :

$$(\mathrm{I.10})\left\{\begin{array}{l}(a)\ \overline{\psi^{(+)}(x_r)}\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}) = (n+1)^{\frac{1}{2}}\overline{\Phi}(x_r x_1 \ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'})\\ (b)\ \psi^{(+)}(x_r)\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'})\\ \qquad = n^{-\frac{1}{2}}\sum_{j=1}^{n}\frac{(-1)^{j+1}}{i}\mathrm{S}^{(+)}(x_r - x_j)\overline{\Phi}(\ldots x_{j-1}x_{j+1}\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})\end{array}\right.$$

et :

$$(\mathrm{I.11})\left\{\begin{array}{l}(a)\ \overline{\psi'^{(+)}(x'_{r'})}\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'})\\ \qquad = (-1)^n(n'+1)^{\frac{1}{2}}\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ x'_{r'}x'_1 \ldots x'_{n'})\\ (b)\ \psi'^{(+)}(x_{r'})\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'})\\ = (-1)^n n'^{-\frac{1}{2}}\sum_{j'=1}^{n'}\frac{(-1)^{j'+1}}{i}\mathrm{S}^{(+)}(x'_{r'} - x'_{j'})\overline{\Phi}(\ldots x_n;\ldots x'_{j-1}x'_{j+1}\ldots x'_{n'})\end{array}\right.$$

En raison des règles d'anticommutation on voit que les vecteurs Φ sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux coordonnées (y compris les indices spinoriels), c'est-à-dire, par exemple :

$$(\mathrm{I.12})\qquad \overline{\Phi}(\ldots x_j \ldots x_k \ldots) = -\overline{\Phi}(\ldots x_k \ldots x_j \ldots)$$

les vecteurs $\overline{\Phi}$ ne différant que par les positions des coordonnées x et x' sont ainsi identiques à un facteur numérique $(-1)^p$ près.

Le produit de deux vecteurs $\overline{\Phi}$ correspondant à des valeurs propres différentes de N et N′ est évidemment nul :

$$(\mathrm{I.13})\left\{\begin{array}{l}(\ldots y_n\,;\ \ldots y'_{n'}\,|\,\overline{\ldots x_m\,;\ \ldots x'_{n'}}) = \Phi(\ldots y_n\,;\ \ldots y'_{n'})\overline{\Phi}(\ldots x_m\,;\ x'_{m'})\\ \qquad\qquad = 0 \qquad \text{si } n \neq m \text{ ou } n' \neq m'.\end{array}\right.$$

Par contre lorsque $n = m$ et $n' = m'$ on obtient, après un calcul simple mais assez long, la relation importante :

$$(\mathrm{I.14})\left\{\begin{array}{l}(\ldots y_n\,;\ \ldots y'_{n'}\,|\,\overline{\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}})\\ \quad = (n!\,n'!)^{-1}(-i)^{n+n'}\sum_{\mathrm{P}}(-1)^{\mathrm{P}}\mathrm{S}^{(+)}(y_1 - x_\alpha)\ldots\mathrm{S}^{(+)}(y_n - x_\eta)\\ \qquad\qquad \sum_{\mathrm{P}}(-1)^{\mathrm{P}'}\mathrm{S}^{(+)}(y'_1 \ldots x'_{\alpha'})\ldots\mathrm{S}^{(+)}(y'_{n'} - x'_{\eta'})\end{array}\right.$$

où $x_\alpha \ldots x_\eta$ représente une permutation des n coordonnées $x_1 \ldots x_n$, la somme $\sum_{\mathrm{P}}$ portant sur les $n!$ permutations. Le symbole $(-1)^{\mathrm{P}}$ est égal à $+1$ ou -1 suivant que la permutation est paire ou impaire.

Utilisant (I.14), la définition (I.8) des vecteurs propres de N et N′, la propriété d'antisymétrie (I.12) on vérifie facilement la relation :

$$\text{(I.15)}\quad \begin{cases} (i)^{n+n'}\int_\sigma \cdots \int_\sigma \overline{|\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})}\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda_1}\ldots\gamma_{\lambda'_{n'}} d\sigma'_{\lambda'_{n'}} \\ \qquad (\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'}\,\overline{|\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'})} = \overline{|\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'})} \end{cases}$$

vraie pour toutes les valeurs de n et n' entières positives. On a de même :

$$\text{(I.15')}\quad \begin{cases} (i)^{n+n'}\int_\sigma \cdots \int_\sigma (\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'}\,\overline{|\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})}\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{n_1}\ldots\gamma_{\lambda'_{n'}} d\sigma_{\lambda'_n} \\ \qquad (\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'}\,| = (\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'}\,| \end{cases}$$

Les vecteurs « droites » $|\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'})$ ou « gauches » $(\ldots y_n\,;\ldots y'_{n'}\,|$ étant arbitraires on voit, tenant compte de (I.13), que l'on peut écrire la matrice unité sous la forme (cf. Dirac [12]) :

$$\text{(I.16)}\quad \sum_{n,n'}(i)^{n+n'}\int_\sigma \cdots \int_\sigma \overline{|\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})}\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda_1}\ldots\gamma_{\lambda'_{n'}} d\sigma_{\lambda'_{n'}}(\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'}\,| = 1$$

Tous les opérateurs correspondant aux grandeurs physiques caractérisant le champ de fermion s'exprimant en fonction des seuls opérateurs auxiliaires $\psi^{(+)}$, $\overline{\psi^{(+)}}$, $\psi'^{(+)}$ et $\overline{\psi'^{(+)}}$, il est possible de développer le vecteur d'état Φ à l'aide du système complet de vecteurs de base. On obtient immédiatement, à partir de (I.17) :

$$\text{(I.17)}\quad \Phi = \sum_{nn'}(i)^{n+n'}\int_\sigma \cdots \int_\sigma \overline{|\ldots x_n;\ldots x'_{n'})}\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda_1}\ldots\gamma_{\lambda'_{n'}} d\sigma_{\lambda'_{n'}}(\ldots x_n;\ldots x'_{n'}\,|\,\Phi)$$

qui est une extension covariante du principe de superposition [12] [13]. Nous désignerons par U les coefficients des vecteurs de base $\overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})$, c'est-à-dire les représentatifs ou composantes du vecteur d'état Φ suivant le système de vecteur de base :

$$\text{(I.18)}\qquad U(\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'}) = (\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'}\,|\,\Phi).$$

Nous désignerons par $\overline{U}$ les adjoints des représentatifs, définis par :

$$\text{(I.18')}\qquad \overline{U}(\ldots x_n\,;\ldots x'_n) = (\Phi\,\overline{|\ldots x_n\,;\ldots x'_{n'})}.$$

L'expression (I.16) permet d'écrire la norme du vecteur d'état Φ sous la forme :

$$(\Phi,\Phi) = \sum_{n,n'}(i)^{n+n'}\int_\sigma \cdots \int_\sigma \overline{U}(\ldots x_n;\ldots x'_{n'})\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda_1}\ldots\gamma_{\lambda'_1} d\sigma'_{\lambda'_1}U(\ldots x_n;\ldots x_{n'})$$

où l'on a introduit (I.18) et (I.18′).

Il est à remarquer, qu'en raison de la définition (I.9) des vecteurs gauches $(x_1 \dots x_n ; x'_1 \dots x'_{n'} |$, les « représentatifs » U ne possèdent, dans leur décomposition de Fourier, que des composantes à énergie positive. Pour désigner brièvement cette propriété nous dirons que les « représentatifs » sont du « type $U^{(+)}$ ». De même les « adjoints » $\overline{U}$ sont du type $\overline{U^{(+)}}$. Cette caractéristique se reflète dans les relations suivantes :

$$(I.19) \quad \left\{ \begin{aligned} U(\dots x_n ; \dots x'_{n'}) = \int_\sigma d\sigma_{\lambda_1} \dots \int_\sigma d\sigma'_{\lambda'_{n'}} S^{(+)}(x_1 - y_1)\gamma_{\lambda_1} \dots \\ S^{(+)}(x'_{n'} - y'_{n'})\gamma_{\lambda'_{n'}} U(\dots y_n ; \dots y'_{n'}) \end{aligned} \right.$$

et :

$$(I.19') \quad \left\{ \begin{aligned} &\overline{U}(\dots x_n ; \dots x'_{n'}) \\ &\qquad = \int_\sigma d\sigma_{\lambda_1} \dots \int_\sigma d\sigma'_{\lambda'_{n'}} \overline{U}(\dots y_n ; \dots y'_{n'})\gamma_{\lambda_1} S^{(+)}(y_1 - x_1) \dots \\ &\qquad\qquad \gamma_{\lambda'_{n'}} S^{(+)}(y'_{n'} - x'_{n'}) \end{aligned} \right.$$

Nous verrons dans ce qui suit que les représentatifs U définis par (I.18) ont des propriétés telles qu'ils jouent en fait le rôle des fonctions d'ondes usuelles dans l'espace de configuration [14].

Il est évident, d'après leur définition même, associée à celle des vecteurs de base, que les représentatifs U obéissent au système d'équations simultanées :

$$(I.20) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left(\gamma_{\lambda_j} \frac{\partial}{\partial x_{\lambda_j}} + m\right) U(\dots x_j ; \dots x'_{n'}) = 0 \\ &\qquad j = 1, \dots n. \\ &\left(\gamma_{\lambda'_{j'}} \frac{\partial}{\partial x'_{\lambda_{j'}}} + m\right) U(\dots x_n ; \dots x'_{j'} \dots x'_{n'}) = 0 \\ &\qquad j' = 1, \dots n'. \end{aligned} \right.$$

Ce sont précisément les équations qu'on écrirait pour les fonctions d'ondes dans l'espace de configuration [14]. Nous transformerons, maintenant, l'équation aux valeurs propres de l'opérateur énergie-impulsion pour le vecteur d'état Φ en équations aux valeurs propres portant sur les représentatifs, et nous obtiendrons encore les équations habituelles de l'espace de configuration.

Une méthode de calcul explicite sera indiquée ici de façon à illustrer en détail le procédé de passage du formalisme de la seconde quantification à celui de l'espace de configuration (Une méthode beaucoup plus directe sera utilisée au chapitre II, § III, p. 23). L'opérateur énergie-impulsion P_μ a pour expression (cf. Schwinger [9*a*, éq. I.64]) :

$$P_\mu = \frac{1}{2} \int_\sigma d\sigma_\lambda \left\{ \overline{\psi}(x)\gamma_\lambda \frac{\partial\psi(x)}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\psi(x)}{\partial x_\mu} \overline{\psi}(x)\gamma_\lambda \right\}$$

Nous exprimerons encore cet opérateur à l'aide des seuls opérateurs d'émission et d'absorption. En ordonnant les premiers à gauche et les seconds à droite (décomposition en produits normaux de Wick [15]) on obtient :

$$(\text{I.21}) \qquad P_\mu = \int_\sigma d\sigma_\lambda \left\{ \overline{\psi^{(+)}}(x)\gamma_\lambda \frac{\partial\psi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} + \overline{\psi'^{(+)}}(x)\gamma_\lambda \frac{\partial\psi'^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} \right\} + \text{Cte}.$$

La constante, qui est un nombre C, provient de l'anticommutation des opérateurs $\overline{\psi^{(+)}}$ et $\psi^{(+)}$ ainsi que de $\overline{\psi'^{(+)}}$ et $\psi'^{(+)}$. Elle représente la valeur moyenne sur le vide de l'opérateur énergie-impulsion.

A l'aide de (I.4) et (I.21) on établit alors facilement les relations :

$$(\text{I.22}) \qquad [N, P_\mu] = [N', P_\mu] = 0.$$

Par conséquent l'opérateur P_μ est diagonal dans la représentation où les nombres de fermions et d'antifermions sont eux aussi diagonaux, c'est-à-dire dans la représentation de Fock précédemment construite. Ainsi, le vecteur d'état Φ de la représentation d'Heisenberg pourra être caractérisé par les valeurs propres n et n' (nombres d'occupation) des opérateurs N et N′ qui sont des constantes du mouvement.

Considérant un système constitué de n fermions et n' antifermions, nous supposerons que le vecteur d'état $\Phi_{n,n'}$ est vecteur propre du quadrivecteur énergie-impulsion et satisfait donc, par définition, la relation :

$$(\text{I.23}) \qquad \mathcal{P}^l_\mu \Phi^l_{nn'} = P_\mu \Phi^l_{nn'}$$

où $\mathcal{P}^l_\mu$ est l'une des valeurs propres de P_μ.

Multipliant, à gauche, par le vecteur gauche $(x_1 \dots x_n ; x'_1 \dots x'_{n'} |$ il vient :

$$(\text{I.24}) \qquad \mathcal{P}^l_\mu(\dots x_n ; \dots x'_{n'} \mid \Phi^l_{nn'}) = (\dots x_n ; \dots x'_{n'} \mid P_\mu \mid \Phi^l_{nn'}).$$

Le représentatif $(\dots x_n ; \dots x'_{n'} \mid \Phi^l_{nn'})$ sera désigné par $U^l(\dots x_n ; \dots x'_{n'})$, comme en (I.18). Tenant compte de ce que (I.17) se réduit ici, par hypothèse, à un seul terme, on obtient :

$$(\text{I.25}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{P}^l_\mu U^l(\dots x_n ; \dots x'_{n'}) \\ \qquad = (i)^{n+n'} \int_\sigma \dots \int_\sigma (\dots x_n ; \dots x'_{n'} \mid P_\mu \mid \overline{\dots y_n ; \dots y'_{n'}})\gamma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda'_1} \\ \qquad\qquad \dots \gamma'_{\lambda_{n'}} d\sigma_{\lambda'_{n'}} U^l(\dots y_n ; \dots y'_{n'}) \end{array} \right.$$

La connaissance de la forme explicite de P_μ, en fonction des opérateurs d'émission et d'absorption (c'est-à-dire l'expression (I.21)) et

les règles (I.10) et (I.11) permettent de calculer l'élément de matrice (| P_μ |). On obtient finalement :

$$(I.26)\quad \mathcal{P}^l_\mu U^l(\dots x_n;\dots x'_{n'}) = \left\{ \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial}{i\partial x_{j\,\mu}} + \sum_{j'=1}^{n'} \frac{\partial}{i\partial x_{j',\mu}} \right\} U^l(\dots x_n;\dots x'_{n'}).$$

On retrouve bien ainsi l'équation aux valeurs propres usuelle dans le formalisme de l'espace de configuration. Ainsi qu'il a déjà été indiqué le calcul a été effectué ici d'une manière explicite dans l'espace de configuration de manière à montrer que les considérations précédentes constituent un formalisme mathématique complet permettant le passage de la théorie de la seconde quantification à celle de l'espace de configuration. Il y a cependant avantage à utiliser, aussi souvent que possible, les propriétés caractéristiques des opérateurs de seconde quantification, de manière à alléger les calculs souvent assez laborieux. Des exemples de telles propriétés sont ceux qui expriment, à l'aide de relations de commutation, que l'opérateur P_μ est le générateur des translations infinitésimales, que l'opérateur de moment angulaire total $J_{\mu\nu}$ est le générateur des rotations infinitésimales (cf. Schwinger [16], éq. 2.96), où encore que l'opérateur de charge Q joue le rôle de générateur des transformations de phase (cf. [16], éq. 2.99). Ces procédés de calcul seront utilisés par la suite.

B. — Formulation dans l'espace des moments.

Il est fréquent, dans les applications pratiques de la théorie, qu'on puisse se passer d'une formulation explicitement covariante. D'autre part, les expressions à manipuler revêtent souvent une forme plus simple dans l'espace des moments. Aussi, ayant essentiellement en vue l'application du formalisme développé dans ce travail à des problèmes concrets, nous reprendrons dans ce sous-chapitre les considérations précédentes en utilisant l'espace des moments de préférence à l'espace des coordonnées, et en abandonnant l'écriture covariante.

I. — Les opérateurs du champ de fermions sans interaction dans l'espace des moments

La représentation de Fourier suivante sera introduite pour l'opérateur $\psi(x)$:

$$(I.27)\qquad \psi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{ip_\mu x_\mu} \psi(p)\delta(p_\mu^2 + m^2) d^4p.$$

Une représentation analogue est introduite pour l'opérateur $\psi'(x)$.

Dans ces conditions le spineur $\psi(p)$ satisfait l'équation :

$$(I.28a) \qquad (i\gamma_\mu p_\mu + m)\psi(p) = 0$$

et le spineur adjoint $\overline{\psi}(p)$ l'équation :

$$(I.28b) \qquad \overline{\psi}(p)(i\gamma_\mu p_\mu + m) = 0.$$

De la représentation de Fourier de la fonction $\Delta(x)$ (cf. Schwinger [9b], éq. A.29), découle celle de la fonction $S(x)$:

$$(I.29) \qquad S(x) = \frac{-i}{(2\pi)^3}\int e^{ik_\mu x_\mu}(i\gamma_\mu k_\mu - m)\varepsilon(k)\delta(k_\mu^2 + m^2)d^4k.$$

La relation d'anticommutation entre les opérateurs $\psi(p)$ et $\overline{\psi}(p)$ s'en déduit facilement :

$$(I.30) \qquad \{\psi(p), \overline{\psi}(p')\}\delta(p_\mu^2 + m^2) = -(i\gamma_\mu p_\mu - m)\varepsilon(p)\delta(p - p').$$

L'équation (I.30) est évidemment invariante par rapport à la conjugaison de charge.

Les opérateurs auxiliaires ont alors pour représentation de Fourier :

$$(I.31) \qquad \psi^{(\pm)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{ip_\mu x_\mu}\psi(p)\delta(p_\mu^2 + m^2)\theta_\pm(p)d^4p$$

où $\theta_\pm(p)$ est égal à $\left\{\begin{smallmatrix}1\\0\end{smallmatrix}\right.$ ou $\left\{\begin{smallmatrix}0\\1\end{smallmatrix}\right.$ suivant que p_0 est $\left\{\begin{matrix}\text{positif}\\\text{négatif}\end{matrix}\right.$

Ainsi les opérateurs $\psi^{(+)}(x)$ et $\psi^{(-)}(x)$ correspondent respectivement aux décompositions de Fourier à fréquences positives et fréquences négatives de l'opérateur $\psi(x)$. De la même façon on établit que la représentation de Fourier des fonctions $\Delta^{(\pm)}(x)$ est la suivante :

$$(I.32) \qquad \Delta^{(\pm)}(x) = \frac{\mp i}{(2\pi)^3}\int e^{ik_\mu x_\mu}\delta(k_\mu^2 + m^2)\theta_\pm(k)d^4k.$$

Les représentations de Fourier des fonctions $S^{(\pm)}(x)$ s'en déduisent aisément. Les expressions précédentes peuvent être réduites en effectuant l'intégration sur la composante p_0. On obtient alors :

$$(I.33) \qquad \psi^{(\pm)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{\pm i(\vec{p}\,.\,\vec{x} - \varepsilon_p t)}\psi^{(\pm)}(\vec{p})d^3p$$

où l'on a posé :

$$(I.34) \qquad \psi^{(+)}(\vec{p}) = \frac{1}{2\varepsilon_p}\psi(\vec{p}, \varepsilon_p) \quad \text{et} \quad \psi^{(-)}(\vec{p}) = \frac{1}{2\varepsilon_p}\psi(-\vec{p}, -\varepsilon_p)$$

et $\varepsilon_p = +\sqrt{\vec{p}^2 + m^2}$. Nous écrirons encore :

$$(I.35) \qquad \psi^{(\pm)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{\pm i\,\vec{p}\,\vec{x}}\psi^{(\pm)}(\vec{p}, t)d^3p$$

avec :

(I.34′) $$\psi^{(\pm)}(\vec{p}, t) = \psi^{(\pm)}(\vec{p})e^{\mp i\varepsilon_p t}$$ [1].

Les opérateurs (I.34) obéissent aux équations :

(I.36) $$(\vec{\alpha} . \vec{p} + \beta m)\psi^{(\pm)}(\vec{p}) = \pm\, \varepsilon_p \psi^{(\pm)}(\vec{p})$$

où $\vec{\alpha} = i\beta\vec{\gamma}$ et $\beta = \gamma_4$. Les deux valeurs ε_p et $-\varepsilon_p$ sont précisément les valeurs propres de $(\vec{\alpha}\vec{p} + \beta m)$. Il en résulte que $\psi^{(+)}(\vec{p})$ et $\psi^{(-)}(\vec{p})$, étant fonctions propres du même opérateur pour deux valeurs propres différentes, sont orthogonaux, soit :

(I.37) $$\sum_\alpha \psi_\alpha^{(+)*}(\vec{p})\psi_\alpha^{(-)}(\vec{p}) = \sum_\alpha \psi_\alpha^{(+)}(\vec{p})\psi_\alpha^{(-)*}(\vec{p}) = 0.$$

Nous aurons fréquemment à faire usage des opérateurs de projection [17] :

(I.38) $$\Lambda^{(\pm)}(\vec{p}) = \frac{\varepsilon_p \pm (\vec{\alpha} . \vec{p} + \beta m)}{2\varepsilon_p}$$

tels que :

(I.39) $$\Lambda^{(\pm)}(\vec{p})\psi^{(\pm)}(\vec{p}) = \psi^{(\pm)}(\vec{p})\,; \qquad \Lambda^{(\pm)}(\vec{p})\psi^{(\mp)}(\vec{p}) = 0.$$

A partir de (I.32) on établit d'une manière analogue :

(I.40) $$\Delta^{(\pm)}(x) = \frac{\mp i}{(2\pi)^3}\int e^{\pm i(\vec{k}\,,\,\vec{x} - \varepsilon_k t)}\frac{d^3k}{2\varepsilon_k}.$$

On en déduit :

(I.41) $$S^{(\pm)}(x) = \frac{\pm i}{(2\pi)^3}\int e^{i(\vec{k}\,.\,\vec{x} \mp \varepsilon_k t)}\Lambda^{(\pm)}(\vec{k})\beta d^3k$$

puis les relations d'anticommutation :

(I.42) $$\{\psi_\alpha^{(\pm)}(\vec{p}), \psi_\beta^{(\pm)*}(\vec{p}')\} = \{\psi_\alpha^{(\pm)}(\vec{p}, t), \psi_\beta^{(\pm)*}(\vec{p}'t)\} = \delta(\vec{p} - \vec{p}')\Lambda^{(\pm)}(\vec{p}).$$

Les autres anticommutateurs sont nuls. Il est possible de séparer les spineurs de Dirac des opérateurs de seconde quantification proprement dits [17]. Il faut alors poser :

(I.43) $$\psi_\alpha^{(\pm)}(\vec{p}) = \sum_{s=1}^{2} a_s^{(\pm)}(\vec{p})U^s_{\pm,\alpha}(\vec{p}),$$

[1] Les opérateurs indépendants du temps (I.34) sont ceux de la représentation de Schrödinger, alors que les opérateurs (I.34′) sont ceux de la représentation d'Heisenberg.

où les spineurs $U^s_{\pm}$ satisfont des équations (I.36) et (I.39), ainsi que :

(I.44) $$\sum_{\alpha} U^{s*}_{\pm,\alpha}(\vec{p}) U^{s'}_{\pm,\alpha}(\vec{p}) = \delta_{ss'}.$$

Les opérateurs de seconde quantification $a_s^{(\pm)}$ obéissent aux relations d'anticommutation :

(I.45) $$\{ a_s^{(\pm)}(\vec{p}), a_{s'}^{(\pm)*}(\vec{p'}) \} = \delta(\vec{p} - \vec{p'}).$$

Il découle alors de (I.42) les relations :

(I.46) $$\sum_{s=1}^{2} U^s_{\pm,\alpha}(\vec{p}) U^s_{\pm,\beta}(\vec{p}) = \Lambda^{(\pm)}_{\alpha\beta}(\vec{p}).$$

Des considérations analogues aux précédentes peuvent être répétées sur les opérateurs conjugués de charge. Les équations qui en résultent s'obtiennent d'ailleurs immédiatement de celles qui viennent d'être établies, grâce à l'invariance de la théorie par rapport à la conjugaison de charge.

Comme on l'a déjà vu au sous-chapitre précédent, la description du champ de fermion peut se faire alternativement à l'aide des opérateurs $\psi^{(+)}$, $\psi^{(-)}$ et de leurs adjoints ou des opérateurs $\psi^{(+)}$, $\psi'^{(+)}$ et de leurs adjoints. C'est ce dernier mode de description qui a été adopté dans ce travail. Cependant dans certains calculs il y a avantage à utiliser, accessoirement, les opérateurs $\psi^{(-)}$ et $\psi'^{(-)}$ mais la notation qui a été développée jusqu'ici ne conduit jamais à des ambiguïtés. Cette notation présente toutefois l'inconvénient d'être assez lourde. Nous l'allégerons de la manière suivante : lorsque nous ne ferons usage, ce qui sera le plus fréquent, que des composantes à fréquences positives des opérateurs de champ nous supprimerons le signe (+), dans le cas contraire nous écrirons explicitement les signes (+) et (—). Ainsi l'écriture $\psi(\vec{p})$, $\overline{\psi}(\vec{p})$, $\psi'(\vec{p})$ ou $\overline{\psi'}(\vec{p})$ signifiera toujours $\psi^{(+)}(\vec{p})$, $\overline{\psi^{(+)}}(\vec{p})$, $\psi'^{(+)}(\vec{p})$ ou $\overline{\psi'^{(+)}}(\vec{p})$.

II. — Les opérateurs nombres de fermions et d'antifermions

La surface du genre espace σ qui intervient dans la plupart des expressions de la formulation covariante sera toujours spécialisée à un simple hyperplan $t = \text{Cte}$. On aura donc $d\sigma_k = 0$ pour $k = 1, 2, 3$ et $d\sigma_4 = \frac{dv}{i}$. L'opérateur nombre de fermions défini par (I.4) devient, lorsqu'on y introduit (I.33) :

(I.47) $$N = \int d^3p \psi^*(\vec{p}) \Psi(\vec{p}).$$

On a évidemment une expression analogue pour N′. Avec (I.43) on peut encore écrire :

$$\text{(I.48)} \qquad N = \int d^3p \sum_{s=1}^{2} N_s(\vec{p}), \qquad N_s(\vec{p}) = a_s^*(\vec{p}) a_s(\vec{p}).$$

Comme il est bien connu, l'opérateur $N_s(\vec{p})$ est l'opérateur nombre de fermions d'impulsion $\vec{p}$ et d'état de spin s. Les opérateurs a_s et a_s^* sont les opérateurs d'absorption et d'émission d'un fermion d'impulsion $\vec{p}$ et de spin s.

III. — L'opérateur énergie impulsion dans l'espace des moments

De la même façon l'opérateur P_μ, sous la forme (I.21), s'écrit encore :

$$P_\mu = \frac{1}{i} \int dv \left\{ \psi^*(x) \frac{\partial \psi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} + \psi'^{(+)*}(x) \frac{\partial \psi'^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} \right\} + \mathcal{P}_\mu^{\text{vide}}.$$

En introduisant la représentation (I.33) et sa conjuguée de charge il vient :

$$\text{(I.49)} \quad P_{\left\{ k \atop 0 \right.} = \int d^3p \left\{ \psi^*(\vec{p}) \left\{ p_k \atop \varepsilon_p \right\} \psi(\vec{p}) + \psi'^*(\vec{p}) \left\{ p_k \atop \varepsilon_p \right\} \psi'(\vec{p}) \right\} + \mathcal{P}_\mu^{\text{vide}},$$

avec $k = 1, 2, 3$, la composante P_0 est la composante réelle de temps (P_0 est aussi l'hamiltonien du système).

IV. — La représentation de Fock dans l'espace des moments

Les raisonnements des paragraphes II et III du chapitre premier A peuvent être complètement repris dans l'espace des moments. On peut alternativement transformer les résultats obtenus dans l'espace des coordonnées en utilisant pour les grandeurs $F(x_1 \dots x_n ; x'_1 \dots x'_{n'})$ qui y figurent leur représentation de Fourier.

Nous nous contenterons de donner ici les expressions et propriétés les plus importantes dans l'espace des moments, en passant sous silence leur déduction qui ne présente pas de difficultés.

La définition (I.9) du système complet de vecteurs de base de la représentation de Fock devient :

$$\text{(I.50)} \left\{ \begin{aligned} &\Phi(p_1 t_1 \dots p_n t_n ; p'_1 t'_1 \dots p'_n t'_n) \\ &\qquad = (n!\, n'!)^{-\frac{1}{2}} \psi^*(\vec{p}_1 t_1) \dots \psi^*(\vec{p}_n{}_n) \psi'^*(\vec{p}'_1 t'_1) \dots \psi'^*(\vec{p}'_n t'_n) \Phi_0 \end{aligned} \right.$$

qu'on désignera encore par $| p_1 t_1 \ldots p_n t_n \,;\, p'_1 t'_1 \ldots p'_n t'_n)$ pour faciliter l'écriture des éléments de matrice.

Nous n'aurons, pratiquement, qu'à utiliser les vecteurs de base pour des temps $t_1 = \ldots = t_n = t'_1 = \ldots = t'_{n'} = t$ tous égaux, aussi nous simplifierons la notation en écrivant :

$$\text{(I.51)} \qquad \Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) = \Phi(\ldots p_n t_n \,;\, \ldots p'_{n'} t'_{n'})_{\ldots t_n = \ldots t'_{n'} = t}$$

qu'on notera encore $| \ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t)$.

Il est clair qu'ici le vecteur :

$$\Phi^*(p_1 \ldots p_n \,;\, p'_1 \ldots p'_{n'} \,;\, t) = \Phi^*_0 \psi'(\vec{p'_{n'}}, t) \ldots \psi'(\vec{p'_1}, t)\psi(\vec{p_n}, t) \ldots \psi(\vec{p_1}, t)(n!\, n'!)^{-\frac{1}{2}},$$

est le vecteur imaginaire conjugué, au sens habituel, du vecteur $\Phi(p_1 \ldots p'_{n'} \,;\, t)$. On le notera aussi $(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t \,|$.

On peut, grâce à (I.34') faire apparaître explicitement la dépendance par rapport au temps des vecteurs de base. En effet il vient directement :

$$\text{(I.52)} \quad \Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) = \Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'}) e^{i\left\{ \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{p_j} + \sum_{j'=1}^{n'} \varepsilon_{p'_{j'}} \right\} t},$$

où $\Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'})$ est un vecteur défini comme (I.50), mais à l'aide des opérateurs indépendants du temps (I.34'). Ce vecteur indépendant du temps, $\Phi(\ldots p_n \,;\, p'_{n'})$, sera désigné aussi par $| \ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'})$.

Les relations (I.10 et 11) deviennent :

$$\text{(I.53)} \left\{ \begin{aligned} &(a) \quad \psi^*(\vec{p}_r, t)\Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) = (n+1)^{\frac{1}{2}} \Phi(p_r p_1 \ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) \\ &(b) \quad \psi(\vec{p}_r, t)\Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) \\ &\qquad = n^{-\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^{n} (-1)^{j+1} \delta(p_r - p_j) \Lambda^{(+)}(p_j) \Phi(\ldots p_{j-1} p_{j+1} \ldots p_n, p'_{n'}) \end{aligned} \right.$$

et :

$$\text{(I.54)} \left\{ \begin{aligned} &(a) \quad \psi'^*(\vec{p}_r, t)\Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) \\ &\qquad\qquad = (n'+1)^{\frac{1}{2}} (-1)^n \Phi(\ldots p_n \,;\, p'_r p'_1 \ldots p'_{n'}) \\ &(b) \quad \psi'(\vec{p'_r}, t)\Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{n'} \,;\, t) \\ &\qquad = (n')^{-\frac{1}{2}} (-1)^n \sum_{j'=1}^{n'} (-1)^{j'+1} \delta(p'_r - p'_{j'}) \Lambda^{(+)}(p'_{j'}) \\ &\qquad\qquad \cdot \Phi(\ldots p_n \,;\, \ldots p'_{j'-1} p'_{j'+1} \ldots p'_{n'}) \end{aligned} \right.$$

La propriété d'antisymétrie s'écrit :

$$\text{(I.55)} \qquad \Phi(\ldots p_k \ldots p_l \ldots \,;\, t) = -\Phi(\ldots p_l \ldots p_k \ldots \,;\, t).$$

Pour deux vecteurs correspondant à des valeurs propres différentes de N′ et N on a encore la relation d'orthogonalité :

(I.56) $(\dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t \mid \dots p_m ; \dots p'_{m'} ; t) = 0 \quad \text{si } n \neq m \text{ ou } n' \neq m'.$

Par contre pour $n = m$ et $n' = m'$ la relation (I.14) devient :

(I.57) $$\begin{cases} (\dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t \mid \dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) = (n!\, n'!)^{-1} \\ \quad \times \sum_P (-1)^P \delta(q_1 - p_\alpha)\Lambda^{(+)}(p_\alpha) \dots \delta(q_n - p_\eta)\Lambda^{(+)}(p_\eta) \\ \quad \sum_{P'} (-1)^{P'} \delta(q'_1 - p'_\alpha)\Lambda^{(+)}(p'_\alpha) \dots \delta(q'_{n'} - p'_{\eta'})\Lambda^{(+)}(p'_{\eta'}) \end{cases}$$

Les importantes propriétés (I.15, 15′ et 17) prennent la forme :

(I.58) $$\begin{cases} \int \dots \int \mid \dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) d^3p_1 \dots d^3p'_{n'} \\ \quad (\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t \mid \dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t) = \mid \dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t) \end{cases}$$

(I.58′) $$\begin{cases} \int \dots \int (\dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t \mid \dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) \\ \quad d^3p_1 \dots d^3p'_{n'} (\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t \mid = (\dots q_n ; \dots q'_{n'} ; t \mid \end{cases}$$

et :

(I.59) $$\sum_{n,n'} \int \dots \int \mid \dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) d^3p_1 \dots d^3p'_{n'} (\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t \mid = 1.$$

Ces relations s'obtiennent facilement par transformation de Fourier des relations correspondantes dans l'espace des coordonnées. Mais elles se déduisent très directement de (I.55) et (I.57) et du fait que le vecteur $\Phi(\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t)$ est fonction propre de l'opérateur $\Lambda^{(+)}(p_1) \dots \Lambda^{(+)}(p'_{n'})$, c'est-à-dire que l'on a :

(I.60) $$\begin{cases} \Phi(\dots \underset{\alpha_n}{p_n} ; \dots \underset{\alpha'_{n'}}{p'_{n'}} ; t) \\ \quad = \sum_{\beta_1 \dots \beta'_{n'}} \dots \Lambda^{(+)}_{\alpha_n \beta_n}(p_n) \dots \Lambda^{(+)}_{\alpha'_{n'} \beta'_{n'}}(p'_{n'}) \Phi(\dots \underset{\beta_n}{p_n} ; \dots \underset{\beta'_{n'}}{p'_{n'}} ; t) \end{cases}$$

propriété évidente si l'on se rappelle (I.39).

Le vecteur d'état Φ du système a pour développement :

(I.61) $$\Phi = \sum_{n,n'} \int \dots \int \Phi(\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) d^3p_1 \dots d^3p'_{n'} (\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t \mid \Phi).$$

Les représentatifs $(\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t/\Phi)$ du vecteur) d'état sont les fonctions d'ondes de l'espace de configuration dans l'espace des moments. Nous écrirons :

(I.62) $$U(\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t) = (\dots p_n ; \dots p'_{n'} ; t \mid \Phi).$$

Il est clair, d'après (I.60), que les fonctions d'ondes sont aussi fonctions propres de l'opérateur de projection $\Lambda^{(+)}(p_1)\ldots\Lambda^{(+)}(p_n)\Lambda^{(+)}(p'_1)\ldots\Lambda^{(+)}(p'_{n'})$. Cette propriété :

$$\text{(I.63)}\quad \Lambda^{(+)}(p_1)\ldots\Lambda^{(+)}(p'_{n'})U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'}) = U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'}),$$

qui correspond à (I.19), exprime le fait que les fonctions d'ondes sont de ce que nous avons appelé type $U^{(+)}$.

De (I.36) résulte immédiatement que les fonctions d'ondes obéissent aux équations simultanées :

$$\text{(I.64)}\quad \begin{cases} (\vec{\alpha}^{(j)}\vec{p}_j + \beta^{(j)}m)U(\ldots p_j\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t) \\ \qquad = \varepsilon_{p_j}U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t), \qquad j = 1\ldots n \\ (\vec{\alpha}^{(j')}\vec{p}'_{j'} + \beta^{(j')}m)U(\ldots p_n;\ldots p'_{j'}\ldots p'_{n'};t) \\ \qquad = \varepsilon_{p'_{j'}}U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t), \qquad j' = 1\ldots n' \end{cases}$$

Ces équations sont en fait des identités, si l'on tient compte de (I.63) et de ce que, d'après (I.38), on peut écrire :

$$\vec{\alpha}.\vec{p} + \beta m = \varepsilon_p[\Lambda^{(+)}(\vec{p}) - \Lambda^{(-)}(\vec{p})].$$

L'équation d'ondes usuelle s'obtient aisément en utilisant (I.52). On trouve :

$$\text{(I.65)}\qquad i\frac{\partial U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t)}{\partial t} = \left\{\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{p_j} + \sum_{j'=1}^{n'}\varepsilon_{p'_{j'}}\right\}U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t).$$

La commutation des opérateurs nombres de fermions et d'antifermions avec l'opérateur P_μ permet de caractériser l'état du système par les nombres d'occupations n et n'. L'équation aux valeurs propres de l'énergie pour un système de n fermions et n' antifermions :

$$E^l\Phi^l_{nn'} = P_0\Phi^l_{nn'}$$

se transforme facilement en équation portant sur les fonctions d'ondes $U(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t)$. En passant aux représentatifs on trouve en effet :

$$E^lU^l(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t)$$
$$= \int\cdots\int(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t\,|\,P_0\,|\ldots q_n;\ldots q'_{n'};t)d^3q_1\ldots d^3q'_{n'}U(\ldots q_n;q'_{n'};t).$$

L'élément de matrice s'évalue sans difficultés, à l'aide de (I.49, 53, 54, 57). Il vient finalement :

$$\text{(I.66)}\quad E^lU^l(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t) = \left\{\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_{p_j} + \sum_{j'=1}^{n'}\varepsilon_{p'_{j'}}\right\}U^l(\ldots p_n;\ldots p'_{n'};t).$$

On a éliminé l'énergie, E_{vide}, du vide, qui est choisie comme origine pour la mesure des énergies. Cette dernière relation, qui exprime que l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies individuelles des particules, établit clairement l'équivalence des deux formalismes : seconde quantification et espace de configuration (cf. [14]).

Remarque. — La représentation de Fock peut être évidemment construite en utilisant les opérateurs de champ en représentation de Schrödinger, lorsqu'on abandonne, comme ici, les considérations de covariance. On est alors conduit à définir un système de vecteurs de base, analogue à (I.50), mais qui n'évolue pas au cours du temps. Par contre le vecteur d'état $\Phi_{Schr.}$ n'est plus constant. Finalement les fonctions d'ondes, définies comme en (I.62), obéissent toujours à l'équation d'ondes (I.65) ainsi qu'à (I.66).

CHAPITRE II

CHAMP DE BOSONS NEUTRES DE SPIN ZÉRO

A. — Formulation covariante dans l'espace des coordonnées.

L'application de la théorie covariante de Tomonaga-Schwinger au champ de bosons neutres de spin zéro a été réalisée par un grand nombre d'auteurs. Toujours pour des raisons de concision nous devrons nous contenter de renvoyer le lecteur aux résultats établis par ces auteurs.

I. — L'opérateur nombre de bosons dans l'espace des coordonnées [18] [19]

Il est nécessaire d'effectuer ici, comme dans le cas du champ de fermions, la décomposition de l'opérateur $\varphi(x)$ en opérateurs à fréquences positives et négatives, $\varphi^{(+)}(x)$ et $\varphi^{(-)}(x)$. Nous montrerons, dans ce qui suit, que l'opérateur hermitique invariant :

$$\text{(II.1)} \qquad N = i \int_\sigma d\sigma_\mu \left\{ \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\mu} \varphi^{(+)}(x) - \varphi^{(-)}(x) \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} \right\}$$

peut être considéré comme opérateur nombre de bosons. On vérifie, à l'aide des équations de mouvement, qu'il est indépendant de la sur-

face $\sigma \left(\frac{\delta N}{\delta \sigma} = 0 \right)$. Les commutateurs des opérateurs auxiliaires $\varphi^{(+)}$ et $\varphi^{(-)}$ jouent encore un rôle important. On a :

$$[\varphi^{(\pm)}(x), N] = \pm \varphi^{(\pm)}(x). \tag{II.2}$$

On montre, comme au chapitre premier, que si χ_n est un vecteur propre de N pour la valeur propre n $\varphi^{(+)}(x)\chi_n$ *est un vecteur propre de* N *pour la valeur propre* $n-1$. *De même pour* $\varphi^{(-)}(x)\chi_n$ *qui correspond à la valeur propre* $n+1$. La valeur propre minimum de N est la valeur zéro et le vecteur propre correspondant χ_0 satisfait à :

$$\varphi^{(+)}(x)\chi_0 = 0. \tag{II.3}$$

Finalement *les valeurs propres de* N *sont tous les entiers positifs et la valeur zéro.* L'opérateur défini par (II.1) peut bien être considéré comme opérateur nombre de bosons, et les opérateurs $\varphi^{(+)}(x)$ et $\varphi^{(-)}(x)$ s'interprètent respectivement comme opérateurs d'absorption et d'émission d'un boson.

II. — Construction explicite de la représentation de Fock [18]

La méthode générale indiquée dans le cas du champ de fermions sera suivie ici. Cependant des différences notables proviennent du fait que les opérateurs de champ obéissent à une équation du second ordre.

Il est clair que les vecteurs :

$$\chi(x_1 \dots x_n) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \varphi^{(-)}(x_1) \dots \varphi^{(-)}(x_n)\chi_0, \quad n = 1, 2, \dots, n, \dots; \tag{II.4}$$

sont des vecteurs propres de l'opérateur N correspondant aux valeurs propres 1, 2, ..., n, ... Nous supposerons χ_0 normé à un.

Les vecteurs $\chi(\dots x_n)$ seront encore représentés par le symbole $| \dots x_n)$.

On a évidemment, en vertu de la propriété $\varphi^{(+)}(x) = \varphi^{(-)*}(x)$:

$$\chi^*(x_1 \dots x_n) = \chi_0^* \varphi^{(+)}(x_n) \dots \varphi^{(+)}(x_1)(n!)^{-\frac{1}{2}} = (x_1 \dots x_n | . \tag{II.5}$$

L'ensemble des vecteurs (II.37), avec χ_0, forme un système complet de vecteurs propres de l'opérateur N. Il est facile de vérifier à l'aide des relations de commutation que l'application d'un opérateur $\varphi^{(+)}$

ou $\varphi^{(-)}$ redonne un vecteur ou une combinaison linéaire des vecteurs du système. Il vient ainsi :

$$(\text{II}.6)\quad \begin{cases} a) \quad \varphi^{(-)}(x_r)\chi(\dots x_n) = (n+1)^{\frac{1}{2}}\chi(x_r x_1 \dots x_n) \\ \text{et} \\ b) \quad \varphi^{(+)}(x_r)\chi(\dots x_n) = i(n)^{-\frac{1}{2}}\sum_{j=1}^{n} D^{(+)}(x_r - x_j)\chi(\dots x_{j-1}x_{j+1}\dots x_n) \end{cases}$$

La définition même des vecteurs $\chi(\dots x_n)$ associée aux règles de commutation montre que ces vecteurs sont symétriques par rapport à l'échange de deux coordonnées :

$$(\text{II}.7)\qquad \chi(\dots x_j \dots x_k \dots) = \chi(\dots x_k \dots x_j \dots).$$

Les vecteurs ne différant que par la position des opérateurs $\varphi^{(-)}$ sont donc en fait identiques.

Le produit de deux vecteurs χ correspondant à des valeurs propres différentes de N est évidemment nul :

$$(\text{II}.8)\qquad (\dots y_{n'} \mid \dots x_n) = 0; \qquad \text{pour } n' \neq n.$$

Lorsque $n = n'$, on trouve avec (II.42) :

$$(\text{II}.9)\quad (\dots y_n \mid \dots x_n) = (n!)^{-1}(i)^n \sum_{P} D^{(+)}(y_1 - x_\alpha)\dots D^{(+)}(y_n - x_\eta),$$

où $\alpha \dots \eta$ est une permutation des entiers 1 … n, la somme est étendue à toutes les permutations.

Les relations qui ont été établies jusqu'ici sont formellement analogues à celles obtenues dans le cas du champ de fermions [I.8 à I.14]. C'est lorsqu'on recherche les équations jouant, pour les bosons, le rôle que jouent les équations (I.15, 15′ et 16) pour les fermions, que les différences signalées au début de ce paragraphe apparaissent.

Ainsi le vecteur $\mid x)$ vérifie l'équation :

$$(\text{II}.10)\qquad i\int_\sigma d\sigma'_\mu \left\{ \frac{\partial \mid x')}{\partial x'_\mu}(x' \mid x) - \mid x')\frac{\partial}{\partial x'_\mu}(x' \mid x) \right\} = \mid x).$$

Cette propriété s'obtient à l'aide de la relation :

$$(\text{II}.11)\quad \int_\sigma d\sigma'_\mu \left\{ D^{(\pm)}(x - x')\frac{\partial \varphi^{(\pm)}}{\partial x'_\mu}(x') - \varphi^{(\pm)}(x')\frac{\partial D^{(\pm)}}{\partial x'_\mu}(x - x') \right\} = \varphi^{(\pm)}(x)$$

D'une manière générale l'équation (I.15) pour le champ de fermions est remplacée pour le champ de bosons par :

$$\text{(II.12)} \left\{ (i)^n \int_\sigma \cdots \int_\sigma \sum_{k=0}^{n} \sum_{C} (-1)^k \partial^{n-k}_{C^{n-k}_n} | \ldots x_n) d\sigma_{\lambda_1} \ldots d\sigma_{\lambda_n} \partial^k_{C^k_n} (\ldots x_n | \ldots y_n) = | \ldots y_n) \right.$$

où l'on a posé pour plus de brièveté $\partial^{n-k}_{C^{n-k}_n} = \frac{\partial^{n-k}}{\partial x_{\lambda_\alpha} \ldots \partial x_{\lambda_\xi}}$ $\alpha \ldots \xi$ étant une combinaison $n-k$ à $n-k$ des entiers $1 \ldots n$. De même $\partial^k_{C^k_n}$ désigne l'opérateur $\frac{\partial^k}{\partial x_{\lambda_\zeta} \ldots \partial x_{\lambda_\rho}}$ où $\zeta \ldots \rho$ sont les k entiers restant après avoir formé la combinaison C. La somme $\sum_C$ porte sur toutes les combinaisons C [1]. L'expression de la matrice unité est alors, au lieu de (I.16), en tenant compte de (II.8) :

$$\text{(II.13)} \quad \sum_n (i)^n \int_\sigma \cdots \int_\sigma \sum_{k=0}^{n} \sum_{C} (-1)^k \partial^{n-k}_{C^{n-k}_n} | \ldots x_n) d\sigma_{\lambda_1} \ldots d\sigma_{\lambda_n} \partial^k_{C^k_n} (\ldots x_n | = 1.$$

Le système des vecteurs (II.4) peut être utilisé comme système de vecteurs de base, les opérateurs correspondant aux variables dynamiques pouvant s'exprimer à l'aide des seuls opérateurs $\varphi^{(+)}$ et $\varphi^{(-)}$.

Le vecteur d'état Φ se développe suivant les vecteurs de base (II.4) à l'aide de (II.13). On obtient :

$$\text{(II.14)} \quad \Phi = \sum_n (i)^n \int_\sigma \cdots \int_\sigma \sum_{k=0}^{n} \sum_{C} (-1)^k \partial^{n-k}_{C^{n-k}_n} | \ldots x_n) d\sigma_{\lambda_1} \ldots d\sigma_{\lambda_n} \partial^k_{C^k_n} (\ldots x_n | \Phi)$$

Les composantes $(\ldots x_n | \Phi)$ du vecteur d'état suivant les vecteurs de base seront encore désignées par U :

$$\text{(II.15)} \qquad U(\ldots x_n) = (\ldots x_n | \Phi).$$

Il est à remarquer qu'en raison même de la définition des vecteurs $(\ldots x_n |$, les représentatifs $U(\ldots x_n)$ ne possèdent dans leurs

(1) Par exemple pour $n = 2$ on a :

$$(i)^2 \int \int_\sigma d\sigma_{\lambda_1} d\sigma_{\lambda_2} \left\{ \frac{\partial^2 | x_1 x_2)}{\partial x_{\lambda_1} \partial x_{\lambda_2}} (x_1 x_2 | y_1 y_2) - \frac{\partial | x_1 x_2)}{\partial x_{\lambda_1}} \frac{\partial (x_1 x_2 | y_1 y_2)}{\partial x_{\lambda_2}} - \frac{\partial | x_1 x_2)}{\partial x_{\lambda_2}} \frac{\partial (x_1 x_2 | y_1 y_2)}{\partial x_{\lambda_1}} + | x_1 x_2) \frac{\partial^2 (x_1 x_2 | y_1 y_2)}{\partial x_{\lambda_1} \partial x_{\lambda_2}} \right\} = | y_1 y_2).$$

décompositions de Fourier que des composantes à fréquences positives (Les fonctions U sont donc aussi du type $U^{(+)}$) [1].

Il est clair, d'après (II.15, 4) et les équations de mouvement, que les fonctions $U(\dots x_n)$ obéissent au système d'équations simultanées :

$$(\text{II.16}) \qquad (\Box_j^2 - \mu^2)U(\dots x_j \dots x_n) = 0, \qquad j = 1, \dots, n$$

qui met en évidence le rôle de fonctions d'ondes dans l'espace de configuration joué par les représentatifs du vecteur d'état.

La norme du vecteur d'état s'obtient immédiatement à partir de (II.13) :

$$(\Phi, \Phi) = \sum_n (i)^n \int_\sigma \dots \int_\sigma \sum_{k=0}^{n} \sum_{C} (-1)^k \partial^{n-k}_{C_n^{n-k}} U^*(\dots x_n) d\sigma_{\lambda_1} \dots d\sigma_{\lambda_n} \partial^k_{C_n^k} U(\dots x_n).$$

L'équation aux valeurs propres de l'opérateur énergie-impulsion en seconde quantification sera, comme au chapitre premier, A, transformée en équations sur les représentatifs, de façon à illustrer plus complètement l'équivalence entre seconde quantification et espace de configuration.

Le quadrivecteur énergie-impulsion a pour expression :

$$(\text{II.17}) \quad \left\{ P_\mu = \frac{1}{2} \int_\sigma d\sigma_\lambda \left\{ \frac{\partial \varphi'(x)}{\partial x_\lambda} \cdot \frac{\partial \varphi'(x)}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x_\lambda} - \left(\left[\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x_\nu} \right]^2 + \mu^2 \varphi(x) \right) \delta_{\lambda\mu} \right\} \right.$$

De la relation (cf. Schwinger [9b]) :

$$(\text{II.18}) \qquad i[F[\sigma], P_\mu] = \int_\sigma \frac{\delta F[\sigma]}{\delta \sigma(x)} d\sigma_\mu,$$

on tire :

$$(\text{II.19}) \qquad i[N, P_\mu] = \int_\sigma \frac{\delta N[\sigma]}{\delta \sigma(x)} d\sigma_\mu = 0.$$

L'opérateur nombre de bosons commute donc avec l'opérateur P_μ, de sorte que dans la représentation de Fock le quadrivecteur énergie-impulsion est diagonal, c'est-à-dire :

$$(\text{II.20}) \qquad (\dots n \dots | P_\mu | \dots n' \dots) \sim \delta_{nn'}$$

où l'on a désigné par $| \dots n \dots)$ le vecteur propre de N correspondant à la valeur propre n.

[1] Cette même propriété fait que les fonctions d'ondes $U(x_1 \dots x_n)$ ne sont pas réelles. Il n'existe cependant pas d'incompatibilité avec le fait qu'elles décrivent des particules neutres (cf. J. Leite Lopes [20] qui a examiné cette question d'une manière très détaillée).

Les constatations précédentes permettent d'effectuer simplement dans l'expression (II.17) la décomposition en opérateurs d'absorption et d'émission. En effet les termes en $\varphi^{(+)}\varphi^{(+)}$ et $\varphi^{(-)}\Phi^{(-)}$ ne donnent aucune contribution en raison de (II.20). Il est alors encore avantageux d'effectuer la décomposition en produits normaux qui conduit à :

$$
\text{(II.21)}\quad \left\{ \begin{aligned} P_\mu = \int_\sigma d\sigma_\lambda \Big\{ & \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\lambda} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\lambda} \\ & - \left(\frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\nu} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\nu} + \mu^2 \varphi^{(-)}(x) \varphi^{(+)}(x) \right) \Big\} \\ & + \mathcal{P}_\mu^{\text{vide}} \ (= \text{énergie-impulsion du vide}) \end{aligned} \right.
$$

Le nombre de bosons étant une constante du mouvement, nous nous intéresserons maintenant à un système de n bosons décrit par le vecteur d'état Φ_n^l, que nous supposerons être vecteur propre de l'opérateur-énergie-impulsion pour la valeur propre $\mathcal{P}_\mu^l$, soit :

$$
\text{(II.22)}\qquad \mathcal{P}_\mu^l \Phi_n^l = P_\mu \Phi_n^l.
$$

En multipliant à gauche par le vecteur $(x_1 \dots x_n \mid$, cette équation se transforme en :

$$
\text{(II.23)}\qquad \mathcal{P}_\mu^l U^l(\dots x_n) = (\dots x_n \mid P_\mu \mid \Phi_n^l),
$$

où l'on a introduit la « fonction d'ondes » $U^l(\dots x_n) = (\dots x_n \mid \Phi_n^l)$, conformément à (II.15). L'élément de matrice du second membre de (II.23) se calcule sans difficulté mais assez laborieusement dans l'espace de configuration à l'aide de (II.13, II.21, II.6). Nous utiliserons ici la méthode plus élégante indiquée à la fin du chapitre premier, A. On a en effet, d'après (II.5) :

$$
(\dots x_n \mid P_\mu \mid \Phi_n^l) = (n!)^{-\frac{1}{2}} (\chi_0, \varphi^{(-)}(x_1) \dots \varphi^{(-)}(x_n) P_\mu \Phi_n^l).
$$

Or, grâce à la propriété de P_μ, on montre que :

$$
\begin{aligned} & \varphi^{(-)}(x_1) \dots \varphi^{(-)}(x_n) P_\mu \\ & \quad = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial}{i \partial x_{j,\mu}} \varphi^{(-)}(x_1) \dots \varphi^{(-)}(x_j) \dots \varphi^{(-)}(x_n) + P_\mu \varphi^{(-)}(x_1) \dots \varphi^{(-)}(x_n). \end{aligned}
$$

De plus il est clair, d'après (II.21), que :

$$
\chi_0^* P_\mu = \mathcal{P}_\mu^{\text{vide}} \chi_0^*.
$$

Finalement il résulte :

$$
(\dots x_n \mid P_\mu \mid \Phi_n^l) = \mathcal{P}_\mu^{\text{vide}} (\dots x_n \mid \Phi_n^l) + \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial}{i \partial x_{j,\mu}} (\dots x_j \dots x_n \mid \Phi_n^l)
$$

dont on tire l'équation usuelle dans l'espace de configuration :

(II.24) $$(\mathfrak{L}^{l}_{\mu}-\mathfrak{L}^{\text{vide}}_{\mu})\mathrm{U}(\dots x^{*}_{n})=\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial}{i\partial x_{j,\mu}}\mathrm{U}(\dots x_{j}\dots x_{n}).$$

Le terme $\mathfrak{L}^{\text{vide}}_{\mu}$, sans signification physique, disparaît si l'on fait usage uniquement de la partie significative (l'intégrale de surface écrite explicitement) de (II.21).

B. — Formulation dans l'espace des moments.

Ayant toujours en vue des applications pratiques du formalisme nous donnerons encore ici la transcription dans l'espace des moments et sous une forme non covariante des principaux résultats du sous-chapitre précédent. Nous verrons que grâce à un choix convenable de la représentation de Fourier des opérateurs de champ, les formules essentielles prennent une forme plus orthodoxe que dans l'espace des coordonnées.

I. — Les opérateurs du champ de bosons dans l'espace des moments

La représentation de Fourier :

(II.25) $$\varphi(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{iq_{\mu}x_{\mu}}\varphi(q)\delta(q^{2}_{\mu}+\mu^{2})d^{4}q$$

sera maintenant introduite. L'hermiticité de $\varphi(x)$ conduit à la condition de réalité :

(II.26) $$\varphi(-q)=\varphi^{*}(q).$$

La représentation de Fourier de la fonction $D(x)$, qui figure dans les relations de commutation, est identique à celle de $\Delta(x)$, mais avec μ, masse élémentaire du boson, remplaçant m. On en déduit :

(II.27) $$[\varphi(q),\varphi(q')]\delta(q^{2}_{\mu}+\mu^{2})=\varepsilon(q)\delta(q-q').$$

Les représentations de Fourier des opérateurs auxiliaires sont alors :

(II.28) $$\varphi^{(+)}(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{i[\vec{q}.\vec{x}-\omega_{q}t]}\varphi(\vec{q})\frac{d^{3}q}{\sqrt{2\omega_{q}}}$$

et :

(II.28') $$\varphi^{(-)}(x)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int e^{-i[\vec{q}.\vec{x}-\omega_{q}t]}\varphi^{*}(\vec{q})\frac{d^{3}q}{\sqrt{2\omega^{q}}}$$

où l'on a posé, avec $\omega_q = \sqrt{\vec{q}^2 + \mu^2}$:

(II.29) $$\varphi(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\omega_q}} \varphi(\vec{q}, \omega_q) \quad \text{et} \quad \varphi^*(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\omega_q}} \varphi(-\vec{q}, -\omega_q).$$

On utilisera encore :

(II.30) $$\varphi^{(+)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} \varphi(\vec{q}, t) \frac{d^3q}{\sqrt{2\omega_q}}$$

et :

(II.30′) $$\varphi^{(-)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \varphi^*(\vec{q}, t) \frac{d^3q}{\sqrt{2\omega_q}}$$

avec :

(II.31) $$\varphi(\vec{q}, t) = \varphi(\vec{q}) e^{-i\omega_q t} \quad \text{et} \quad \varphi^*(\vec{q}, t) = \varphi^*(\vec{q}) e^{+i\omega_q t}.$$

L'expression (I.40) reste valable pour les fonctions $D^{(\pm)}(x)$ si l'on y remplace ε_k par ω_k. On est conduit, alors, aux règles de commutation :

(II.32) $$\begin{cases} [\varphi(\vec{q}), \varphi^*(\vec{q})] = \delta(\vec{q} - \vec{q}') \\ [\varphi(\vec{q}), \varphi(\vec{q}')] = [\varphi^*(\vec{q}), \varphi^*(\vec{q}')] = 0. \end{cases}$$

II. — L'opérateur nombre de bosons dans l'espace des moments

L'opérateur N défini par l'équation (II.1) s'écrit :

$$N = \frac{1}{i} \int dv \left\{ \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial t} \cdot \varphi^{(+)}(x) - \varphi^{(-)}(x) \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial t} \right\}$$

lorsque la surface du genre espace σ se réduit à un hyperplan $t = \text{Cte}$. En introduisant (II.28 et 28′) il vient :

(II.33) $$N = \int d^3q\, \varphi^*(\vec{q}) \varphi(\vec{q}).$$

On retrouve bien ainsi l'expression habituelle pour l'opérateur nombre total de particules (cf. Pauli [17]).

III. — L'opérateur énergie-impulsion dans l'espace des moments

Parallèlement l'opérateur P_μ, sous la forme (II.21), devient :

$$P_\mu - \mathcal{L}_\mu^{\text{vide}} = - \int dv \left\{ \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial t} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial t} - \left(\frac{\partial \varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\nu} \cdot \frac{\partial \varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\nu} + \mu^2 \varphi^{(-)}(x) \varphi^{(+)}(x) \right) \delta_{4\mu} \right\}$$

puis avec (II.28 et 28′) :

(II.34)
$$\begin{cases} P_k - \mathcal{P}_k^{\text{vide}} = \int d^3q\, \varphi^*(\vec{q})\varphi(\vec{q})q_k & k = 1, 2, 3 \\ P_0 - \mathcal{P}_0^{\text{vide}} = \int d^3q\, \varphi^*(\vec{q})\varphi(\vec{q})\omega_q \end{cases}$$

La composante P_0 est l'hamiltonien du système.

IV. — La représentation de Fock dans l'espace des moments

Il est facile, soit en reprenant les raisonnements du chapitre II A III, soit en utilisant la transformation de Fourier, de construire le système complet des vecteurs de base de la représentation de Fock dans l'espace des moments.

Les vecteurs propres de l'opérateur nombre de bosons (II.33) sont définis par :

(II.35) $$\chi(q_1t_1, \ldots, q_nt_n) = (n!)^{-\frac{1}{2}}\varphi^*(\vec{q}_1t_1) \ldots \varphi^*(\vec{q}_nt_n)\chi_0$$

qui sera encore représenté par $| q_1t_1 \ldots q_nt_n)$.

Pratiquement on n'aura le plus souvent qu'à utiliser ces vecteurs de base pour $t_1 = \ldots = t_n = t$, aussi on simplifiera l'écriture en posant :

(II.36) $$\chi(\ldots q_n\,;\, t) = \chi(\ldots q_nt_n)_{\ldots = t_n = t}$$

représenté encore par $| \ldots q_n\,;\, t)$. On a de même :

(II.37) $$\chi^*(q_1 \ldots q_n\,;\, t) = \chi_0^*\varphi(\vec{q}_n, t) \ldots \varphi(\vec{q}_1, t)(n!)^{-\frac{1}{2}}$$

qu'on écrira aussi $(q_1 \ldots q_n\,;\, t\,|$.

Utilisant les règles de commutation (II.32), on trouve que :

(II.38) $$\chi(\ldots q_j \ldots q_k \ldots\,;\, t) = \chi(\ldots q_k \ldots q_j \ldots\,;\, t).$$

Puis en s'appuyant sur le fait que :

(II.39) $$\varphi(\vec{q}, t)\chi_0 = 0 \qquad \text{(équation transformée de II.3)}$$

on vérifie les relations :

(II.40)
$$\begin{cases} a)\ \ \varphi^*(\vec{q}_r, t)\chi(\ldots q_n\,;\, t) = (n+1)^{\frac{1}{2}}\chi(q_rq_1 \ldots q_n\,;\, t) \\ b)\ \ \varphi(\vec{q}_r, t)\chi(\ldots q_n\,;\, t) = n^{-\frac{1}{2}}\sum_{j=1}^{n}\delta(\vec{q}_r - \vec{q}_j)\chi(\ldots q_{j-1}q_{j+1} \ldots q_n) \end{cases}$$

(II.41) $$(\ldots q_n\,;\, t\,|\,\ldots q'_{n'}\,;\, t) = 0 \qquad \text{pour } n' \neq n$$

et pour $n' = n$:

$$(\text{II}.42)\qquad (\dots q_n\,;\, t \mid \dots q'_n\,;\, t) = (n!)^{-1}\sum_{\text{P}} \delta(\vec{q}_1 - \vec{q}'_\alpha) \dots \delta(\vec{q}_n \dots \vec{q}'_\eta).$$

Dans l'espace des moments, la relation (II.12) revêt une forme plus orthodoxe, à savoir :

$$(\text{II}.43)\qquad \int \dots \int \mid \dots q_n\,;\, t) d^3q_1 \dots d^3q_n (\dots q_n\,;\, t \mid \dots q'_n\,;\, t) = \mid \dots q'_n\,;\, t).$$

On en déduit :

$$(\text{II}.45)\qquad \sum_n \int \dots \int \mid \dots q_n\,;\, t) d^3q_1 \dots d^3q_n (\dots q_n\,;\, t \mid = 1$$

qui remplace (II.13).

Le développement du vecteur d'état suivant les vecteurs de base (I.35) s'obtient à l'aide de (II.45) :

$$(\text{II}.46)\qquad \Phi = \sum_n \int \dots \int \mid \dots q_n\,;\, t) d^3q_1 \dots d^3q_n (\dots q_n\,;\, t \mid \Phi).$$

Les représentatifs du vecteur d'état :

$$(\text{II}.47)\qquad (\dots q_n\,;\, t \mid \Phi) = \text{U}(\dots q_n\,;\, t)$$

sont les fonctions d'ondes dans l'espace des moments.

D'après (II.36) et (II.31) on voit que les fonctions d'ondes $\text{U}(\dots q_n\,;\, t)$ satisfont l'équation d'ondes :

$$(\text{II}.48)\qquad i\frac{\partial \text{U}(\dots q_n\,;\, t)}{\partial t} = \left(\sum_{j=1}^{n} \omega_{q_j}\right)\text{U}(\dots q_n\,;\, t).$$

La transformation de l'équation aux valeurs propres (II.22) du quadri-vecteur énergie-impulsion, en équations sur les représentatifs du vecteur d'état s'effectue de la même manière que dans l'espace des coordonnées :

$$(\text{II}.49)\qquad \vec{\mathfrak{P}}^l \text{U}^l(\dots q_n\,;\, t) = \sum_{j=1}^{n} \vec{q}_j \text{U}^l(\dots q_n\,;\, t)$$

et :

$$(\text{II}.50)\qquad \mathfrak{P}_0^l \text{U}^l(\dots q_n\,;\, t) = \sum_{i=1}^{n} \omega_{q_j} \text{U}^l(\dots q_n\,;\, t)$$

où $\mathfrak{P}_0^l$ est une valeur propre de l'énergie totale (on a omis le terme $\mathfrak{P}_\mu^{\text{vide}}$).

Les propriétés établies pour des vecteurs de base $\chi(\dots q_n\,;\, t)$, tous

pris au même instant t, restent vraies pour les vecteurs $\chi(\ldots q_n)$ tels que :

$$\chi(\ldots q_n\,;\,t) = \chi(\ldots q_n)e^{i\sum_{j=1}^{n}\omega_{q_j}t}, \tag{II.51}$$

c'est-à-dire définis à l'aide des opérateurs indépendants du temps (II.29). D'ailleurs la remarque faite à la fin du chapitre premier B reste valable ici.

CHAPITRE III

CHAMPS DE FERMIONS ET DE BOSONS (NEUTRES ET DE SPIN ZÉRO) EN INTERACTION

Sur le plan pratique le problème intéressant est celui de l'interaction des champs précédemment étudiés isolément, il sera envisagé ici du point de vue du passage de la seconde quantification à l'espace de configuration.

L'utilisation de la représentation d'interaction de Tomonaga-Schwinger, dans laquelle les opérateurs de champ obéissent aux équations d'évolution des champs isolés et satisfont aux relations de commutation de ces mêmes champs, nous permet de faire usage des résultats des chapitres précédents. Dans ce mode de description des champs en interaction le vecteur d'état $\Psi[\sigma]$ dépend d'une surface du genre espace σ par l'intermédiaire de l'équation d'évolution :

$$i\frac{\delta\Psi[\sigma]}{\delta\sigma(x)} = \mathcal{H}(x)\Psi[\sigma] = R(x)\varphi(x)\Psi[\sigma] \tag{III.1}$$

où :

$$R(x) = \frac{1}{2}f\left\{\overline{\psi}(x)O\psi(x) + \overline{\psi}'(x)O\psi'(x)\right\} \tag{III.2}$$

f étant la constante de couplage et O étant égal à 1 ou $i\gamma_5$ suivant que le champ de boson est scalaire ou pseudoscalaire. L'opérateur énergie-impulsion se présente alors sous la forme :

$$P_\mu^{[\sigma]} = P_\mu^{(0)} - \int_\sigma \mathcal{H}(x)d\sigma_\mu \tag{III.3}$$

où $P_\mu^{(0)}$ est formellement identique à la somme des opérateurs P_μ des chapitres précédents et joue toujours le rôle d'opérateur des translations infinitésimales.

I. — Construction de la représentation de Fock

Des raisonnements analogues à ceux des paragraphes I, chapitres I et II montrent que les opérateurs :

$$\text{(III.4)}\quad N_F = i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi^{(+)}(x), \quad N'_F = i\int_\sigma d\sigma_\mu \overline{\psi'^{(+)}}(x)\gamma_\mu \psi'^{(+)}(x)$$

et :

$$\text{(III.5)}\qquad N_B = i\int_\sigma d\sigma_\mu \left\{ \frac{\partial\varphi^{(-)}(x)}{\partial x_\mu}\varphi^{(+)}(x) - \varphi^{(-)}(x)\frac{\partial\varphi^{(+)}(x)}{\partial x_\mu} \right\}$$

peuvent être considérés respectivement comme opérateurs nombre de fermions, nombre d'anti-fermions et nombre de bosons. Ces trois opérateurs commutant entre eux peuvent être diagonalisés simultanément. On désignera par Φ_0 le vecteur propre correspondant à la valeur propre zéro de chacun des trois opérateurs nombre de particules. C'est le vecteur du vide, de Schwinger, correspondant à la plus petite valeur propre de l'énergie. On obtient un système complet de vecteurs de base, en construisant, comme aux chapitres I et II, les vecteurs propres simultanés des opérateurs N, N' et N_B.

Le vecteur du type général, correspondant aux valeurs propres n, n' et m de ces opérateurs, est défini par :

$$\text{(III.6)}\quad \begin{cases} \overline{\Phi}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;\ \ldots x''_m) \\ \qquad\qquad = (n!\,n'!\,m!)^{-\frac{1}{2}} \ldots \overline{\psi^{(+)}}(x_n) \ldots \overline{\psi'^{(+)}}(x'_{n'}) \ldots \varphi^{(-)}(x''_n)\Phi_0 \end{cases}$$

on le désignera encore par $\overline{|\ \ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;}\ \ldots x''_m)$.

Les relations (I.10 et 11) et (II.6) restent valables avec les vecteurs $\overline{\Phi}$ définis par (III.6). La généralisation des relations (I.14 et 16) et (II.9 et 13) conduit à des formules assez longues mais évidentes. Le vecteur d'état peut encore être développé suivant le système de vecteurs de base (III.6) d'une manière analogue à (I.17) et (II.4). On est conduit à introduire les représentatifs du vecteur d'état suivant les vecteurs de base, nous les désignerons par $U(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;\ \ldots x''_m/\sigma)$. On a ainsi par définition :

$$\text{(III.7)}\quad a)\ U(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;\ \ldots x''_m/\sigma) = (\ldots x_n\,;\ \ldots x'_n\,;\ \ldots x''_m \mid \Psi[\sigma])$$

et :

$$\text{(III.7)}\quad b)\ \overline{U}(\ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;\ \ldots x''_m/\sigma) = (\Psi[\sigma]\ \overline{|\ \ldots x_n\,;\ \ldots x'_{n'}\,;}\ \ldots x''_m).$$

La notation $/\sigma$ a pour but de préciser que les points $\ldots x_n, \ldots x'_{n'}, \ldots x'_m$ seront toujours pris sur la surface σ qui sert à caractériser l'évolution du vecteur d'état.

La différence essentielle, par rapport au cas des champs isolés, réside dans le fait que *les nombres de particules ne sont plus, ici, des constantes du mouvement*. On vérifie, en effet, comme il est bien connu, que l'opérateur énergie-impulsion, par exemple, ne commute pas avec les opérateurs nombre de particules. La non-commutation provient du terme d'interaction de P_μ (III.3), puisque $P^{(0)}_\mu$ est formellement identique à la somme des opérateurs P_μ des chapitres I et II. On a donc :

$$[P_\mu[\sigma], N_F] = -\int_\sigma d\sigma'_\mu[\mathcal{H}(x'), N_F]$$
$$= i\int_\sigma d\sigma'_\mu \int_\sigma d\sigma_\lambda [R(x'), \overline{\psi^{(+)}}(x)\gamma_\lambda\psi^{(+)}(x)\varphi](x').$$

Utilisant la relation $\tilde{O} = C^{-1}OC$, il vient :

$$\text{(III.8)} \quad \left\{ \begin{aligned} [P_\mu[\sigma], N_F] = \int_\sigma d\sigma_\mu \{ & \overline{\psi}(x)O\psi^{(+)}(x) - \overline{\psi^{(+)}}(x)O\psi(x) \\ & + \overline{\psi'}(x)O\psi'^{(-)}(x) - \overline{\psi'^{(-)}}(x)O\psi'(x) \} \varphi(x) \end{aligned} \right.$$

La relation de commutation avec N'_F s'obtient directement en remarquant que $P_\mu[\sigma]$ et $R(x)$ sont invariants par rapport à la conjugaison de charge. On trouve :

$$\text{(III.9)} \quad \left\{ \begin{aligned} [P_\mu[\sigma], N'_F] = \int_\sigma d\sigma_\mu \{ & \overline{\psi}(x)O\psi^{(-)}(x) - \overline{\psi^{(-)}}(x)O\psi(x) \\ & + \overline{\psi'}(x)O\psi'^{(+)}(x) - \overline{\psi'^{(+)}}(x)O\psi'(x) \} \varphi(x) \end{aligned} \right.$$

Le commutateur de $P_\mu[\sigma]$ avec N_B s'écrit :

$$[P_\mu[\sigma], N_B] = \int_\sigma d\sigma_\mu R(x)[\varphi(x), N_B].$$

En tenant compte des relations de commutation il vient :

$$\text{(III.10)} \qquad [P_\mu[\sigma], N_B] = \int_\sigma d\sigma_\mu R(x) \{ \varphi^{(+)}(x) - \varphi^{(-)}(x) \}.$$

Par contre, il est important de noter que l'on a :

$$\text{(III.11)} \qquad [P_\mu[\sigma], N_F - N'_F] = 0,$$

comme on le voit immédiatement en comparant (III.8 et 9). Ainsi le nombre de particules de spin 1/2 ne peut être donné qu'à un nombre indéterminé de paires fermion-antifermion près, le nombre de bosons restant indéterminé.

Les considérations de la fin des paragraphes III, chapitre I, A et III, chapitre II, A, conduisent ici à des résultats différents : il n'est plus possible de transformer l'équation aux valeurs propres de l'opérateur énergie-impulsion en un système d'équations indépendantes. Comme on doit s'y attendre, l'équivalence entre les formalismes de la seconde quantification et de l'espace de configuration disparaît lorsque les champs interagissent, en raison de la possibilité de création de particules en seconde quantification. On peut toutefois continuer à transformer les équations de la théorie quantique des champs en équations dans l'espace de configuration à l'aide de la représentation de Fock que nous venons de construire. On obtient alors, comme nous le verrons dans les applications qui suivent, un système infini d'équations couplées dans lesquelles les « représentatifs » du vecteur d'état jouent encore le rôle de fonctions d'ondes.

II. — La représentation de Fock dans l'espace des moments

Dans les trois paragraphes précédents la construction d'une représentation de Fock a été envisagée dans le cadre du formalisme covariant de la théorie des champs. Pour des raisons déjà indiquées, il est très utile de reprendre ces considérations dans une formulation non covariante dans l'espace des moments.

En raison même du caractère de la représentation d'interaction, les développements des paragraphes I et II, chapitre I, B et I et II, chapitre II, B, restent entièrement valables. De même, l'opérateur $P_\mu^{(0)}$ se présente comme la somme des expressions (I.49) et (II.34) pour les opérateurs P_μ des champs isolés.

Mais ici le vecteur d'état est une fonction $\Psi(t)$ du temps t (spécialisation de la surface σ en un hyperplan $t = \mathrm{Cte}$) qui obéit à l'équation d'évolution :

$$i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = H^{(1)}(t)\Psi(t), \tag{III.11}$$

avec :

$$H^{(1)}(t) = \int \mathcal{H}(x)d^3x. \tag{III.12}$$

Dans l'espace des coordonnées les « représentatifs » du vecteur d'état $\Psi(t)$ deviennent des fonctions des coordonnées d'espace x et du temps t, que nous noterons :

$$U(\dots x_n ; \dots x_{n'} ; \dots x''_m ; t) = (\dots x_n ; \dots x'_{n'} ; \dots x''_m ; t \mid \Psi(t)) \tag{III.13}$$

où l'on a posé :

$$(\dots x_n;\dots x'_{n'};\dots x''_m;t| = (\dots x_n;\dots x'_{n'};\dots x''_m|_{\dots x_{0n}=\dots x'_{0n'}=\dots x''_{0m}=t}).$$

Le passage à l'espace des moments s'effectue alors soit en reprenant les raisonnements qui ont servi à la construction de la représentation de Fock, soit par transformation de Fourier. On est évidemment conduit au système de vecteurs de base :

$$\text{(III.14)}\quad \left\{\begin{aligned} &\Phi(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) = |\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) \\ &\qquad = (n!\,n'!\,m!)^{-\frac{1}{2}}\dots \psi^*(\vec{p}_n,t)\dots \psi'^*(\vec{p}'_{n'},t)\dots \varphi^*(\vec{q}_m,t)\Phi_0 \end{aligned}\right.$$

Les relations (I.53 et 54) et (II.33) restent valables avec les vecteurs (III.14). La matrice unité a pour expression :

$$\text{(III.15)}\quad \left\{\begin{aligned} &1 = \sum_{nn'm}\int\dots\int |\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) \\ &\qquad \dots d^3p_n\dots d^3p'_{n'}\dots d^3q_m(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t| \end{aligned}\right.$$

Le vecteur d'état $\Psi(t)$ se développe à l'aide de (III.15) suivant :

$$\text{(III.16)}\quad \left\{\begin{aligned} &\Psi(t) = \sum_{nn'm}\int\dots\int \Phi(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) \\ &\qquad \dots d^3p_n\dots d^3p'_{n'}\dots d^3q_m U(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) \end{aligned}\right.$$

où l'on a désigné par $U(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t)$ le représentatif du vecteur d'état :

$$\text{(III.17)}\quad U(\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t) = (\dots p_n;\dots p'_{n'};\dots q_m;t\,|\,\Psi(t)).$$

Les remarques du paragraphe précédent montrent que l'on peut, quand on étudie un système particulier, limiter la sommation, dans le développement (III.16), aux valeurs de n et n' telles que $n - n' =$ constante.

DEUXIÈME PARTIE

DÉDUCTION D'ÉQUATIONS RELATIVISTES, DANS L'ESPACE DE CONFIGURATION, POUR UN SYSTÈME DE DEUX FERMIONS LIÉS PAR L'INTERMÉDIAIRE D'UN CHAMP DE BOSONS NEUTRES, DE SPIN ZÉRO

CHAPITRE IV

L'ÉQUATION DU TYPE TAMM-DANCOFF

I. — Introduction

Dans chacun des deux premiers chapitres on a vu comment le formalisme que nous avons développé conduit, en l'absence d'interaction, à partir de la théorie de la seconde quantification, aux équations usuelles de la mécanique ondulatoire dans l'espace de configuration, notamment en ce qui concerne l'équation aux valeurs propres de l'énergie totale. Il a déjà été indiqué, à la fin du chapitre III, que la situation est beaucoup plus compliquée lorsque les champs interagissent. Cet aspect de la question du passage de la seconde quantification à l'espace de configuration sera examiné dans un cas particulier en étudiant le problème de la recherche d'équations relativistes pour la description des états stationnaires du deutéron en théorie mésique. On supposera, pour simplifier, que les mésons du champ qui assure l'interaction entre les nucléons sont neutres et de spin zéro, l'extension de la méthode à des types plus généraux d'interactions ne présentant pas de difficultés majeures. Ce chapitre constituera une application très directe du formalisme développé au chapitre III.

II. — Passage a l'espace de configuration

A la suite des conclusions du chapitre précédent, il est clair qu'il n'est pas possible de considérer isolément le système des deux fermions qui nous intéresse ici [1]. Il est nécessaire de tenir compte de la

[1] Nous admettons que les nucléons sont des particules de Dirac et, puisque nous avons choisi un champ de mésons neutres pour assurer l'interaction, il n'est pas nécessaire de distinguer entre proton et neutron.

présence à côté d'eux d'un nombre infini de paires fermion-antifermion et de bosons. Le vecteur d'état se présente sous la forme d'une superposition :

$$\text{(IV.1)} \qquad \Psi(t) = \sum_{\substack{n=0 \\ m=0}}^{\infty} \Psi_{n+2,n,m}(t)$$

où $\Psi_{n+2,n,m}(t)$ est l'expression qui figure sous le signe Σ dans l'équation (III.16) quand on y remplace n par $n+2$ et n' par n.

Ayant pour but la recherche d'états stationnaires, nous admettrons que le vecteur d'état $\Psi(t)$ est vecteur propre de l'hamiltonien total. On a donc à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\text{(IV.2)} \qquad E^l \Psi^l(t) = H(t) \Psi^l(t)$$

où E^l est une des valeurs propres de $H(t)$, hamiltonien total en représentation d'interaction. Les « représentatifs » (fonctions d'ondes) :

$$\text{(IV.3)} \quad (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid \Psi^l(t)) = U^l(\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t),$$

du vecteur d'état suivant les vecteurs de base (III.14), décriront eux-mêmes des états stationnaires correspondant à l'énergie E^l. On a, en effet :

$$\text{(IV.4)} \left\{ \begin{aligned} & i \frac{\partial U^l}{\partial t} (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t) \\ & \qquad = (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid H^{(0)} + H^{(1)}(t) \mid \Psi(t)) \\ & \qquad = E^l U^l(\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t) \end{aligned} \right.$$

lorsqu'on tient compte de ce que les vecteurs de base décrivent l'évolution des champs isolés :

$$\text{(IV.5)} \quad i \frac{\partial}{\partial t} (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid = (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid H^{(0)}$$

de l'équation d'évolution (III.11) du vecteur d'état et de (IV.2).

On obtiendra les équations pour les fonctions d'ondes (IV.3), en multipliant l'équation (IV.2), à gauche, par le vecteur gauche $(\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid$, il vient :

$$\text{(IV.6)} \left\{ \begin{aligned} & E^l U^l(\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t) \\ & \qquad = (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid H^{(0)} + H^{(1)}(t) \mid \Psi(t)) \end{aligned} \right.$$

Il est clair (cf. (I.66) et (II.50)), que :

$$\begin{aligned} & (\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t \mid H^{(0)}(t) \mid \Psi^l(t)) \\ & \qquad = \left\{ \sum_{j=1}^{n+2} \varepsilon_j + \sum_{j'=1}^{n} \varepsilon'_{j'} + \sum_{k=1}^{m} \omega_k \right\} U^l(\dots p_{n+2}; \dots p'_n; \dots q_m; t) \end{aligned}$$

avec :

$$\text{(IV.7)} \quad \varepsilon_j = +\sqrt{\vec{p}_j^2 + m^2}, \quad \varepsilon_{j'} = +\sqrt{\vec{p}_{j'}^{\prime 2} + m^2} \text{ et } \omega_k = +\sqrt{\vec{q}_k^2 + \mu^2}.$$

Il reste à évaluer l'élément de matrice de $H^{(1)}(t)$. Il est alors nécessaire de décomposer l'hamiltonien d'interaction en produits normaux.

III. — Décomposition de l'hamiltonien d'interaction en produits normaux

D'après (III.12) l'hamiltonien d'interaction a pour expression :

$$H^{(1)}(t) = -\frac{1}{2} f \int d^3x \left\{ \bar{\psi}(x) O \psi(x) + \bar{\psi}'(x) O \psi'(x) \right\} \varphi(x).$$

Après avoir décomposé les opérateurs de champ en opérateurs d'absorption et d'émission, et après avoir classé les premiers à droite, les seconds à gauche, il vient, en utilisant $\tilde{O} = C^{-1}OC$:

$$R(x) = f \left\{ \overline{\psi^{(+)}}(x) O \psi^{(+)}(x) + \overline{\psi'^{(+)}}(x) O \psi'^{(+)}(x) \right.$$
$$\left. + \psi^{(+)}(x) C^{+} O \psi'^{(+)}(x) - \overline{\psi^{(+)}}(x) O C \overline{\psi'^{(+)}}(x) \right\} + C^{te}.$$

Les deux premiers termes décrivent respectivement le changement d'état d'un fermion et d'un antifermion, le troisième et le quatrième l'absorption et l'émission d'une paire. La constante correspond à une fluctuation du vide de fermion. La décomposition en produits normaux donne finalement pour $H^{(1)}(t)$:

$$\text{(IV.8)} \left\{ \begin{aligned} H^{(1)}(t) = -f \int d^3x \Big\{ & \overline{\psi^{(+)}}(x) O \psi^{(+)}(x) + \overline{\psi'^{(+)}}(x) O \psi'^{(+)}(x) \\ & + \psi^{(+)}(x) C^{+} O \psi'^{(+)}(x) - \overline{\psi^{(+)}}(x) O C \overline{\psi'^{(+)}}(x) + C^{te} \Big\} \\ & (\varphi^{(+)}(x) + \varphi^{(-)}(x)) \end{aligned} \right.$$

Le passage à l'espace des moments s'effectue en introduisant (I.35) et (II.30 et 30'), et conduit à une expression très longue dont nous n'écrirons que les termes qui nous seront utiles :

$$\text{(IV.9)} \left\{ \begin{aligned} & H^{(1)}(t) = -f' \int d^3p \int \frac{d^3q}{\sqrt{\omega_q}} \\ & \left\{ \psi^*(\vec{p}+\vec{q}, t) \beta O \psi(\vec{p}, t) \varphi(\vec{q}, t) + \psi^*(\vec{p}-\vec{q}, t) \beta O \psi(\vec{p}, t) \varphi^*(\vec{q}, t) \right\} \\ & \qquad + id. \text{ conjugué de charge} + \text{termes de paires} \end{aligned} \right.$$

où l'on a posé $f' = (2\pi)^{-3}(2)^{-\frac{1}{2}} f$.

IV. — Dérivation de l'équation du type Tamm-Dancoff

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer les éléments de matrice de $H^{(I)}$. La décomposition (IV.8) ou (IV.9) met clairement en évidence que les seuls éléments de matrice non nuls sont des types :

$$(\text{IV}.10)\quad \begin{cases} (\nu, \nu', \mu \mid H^{(I)} \mid \nu, \nu', \mu \pm 1) \\ \text{et :} \\ (\nu,\nu',\mu|H^{(I)}|\nu+1,\nu'+1,\mu\pm 1) \text{ et } (\nu,\nu',\mu|H^{(I)}|\nu-1,\nu-1,\mu\pm 1) \end{cases}$$

où l'on a indiqué seulement les valeurs propres ν, ν', μ des opérateurs nombre de fermions, antifermions et bosons. En appliquant les règles de calcul (I.53 et 54) et (II.40) pour les vecteurs de bases (III.14) il est facile d'obtenir les expressions des éléments de matrice. On voit qu'en raison de (IV.10) on obtiendra, à partir de (IV.6), un système d'équations non indépendantes, en nombre infini portant sur les fonctions d'ondes (IV.3). Cet aspect très général du problème ne sera pas discuté ici pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Nous nous contenterons de donner une solution approchée.

I. Tamm [3] puis S. M. Dancoff [4] ont déjà utilisé une méthode analogue à celle qui vient d'être décrite sans cependant en avoir détaillé les fondements ainsi qu'il a été fait dans ce travail. Ils introduisirent, de plus, une approximation, qui est en fait équivalente à une théorie de couplage faible, afin de limiter le nombre d'équations déduites de (IV.6) et d'en obtenir plus aisément une solution. Par analogie avec la méthode usuelle des perturbations, Tamm et Dancoff admettent, qu'en première approximation, les termes du développement (IV.1) pour $n > 0$ et $m > 1$ sont négligeables devant $\Psi_{2,0,0}(t)$ et $\Psi_{2,0,1}$. Ils supposent donc que l'on peut poser :

$$(\text{IV}.11)\qquad \Psi(t) \approx \Psi_{2,0,0}(t) + \Psi_{2,0,1}(t).$$

Nous examinerons maintenant les équations qui résultent de cette simplification. Avec (IV.11), les équations (IV.6) se réduisent à :

$$E^l U^l(p_1 p_2 ; t) = (p_1 p_2 ; t \mid H(t) \mid \Psi^l(t))$$

et :

$$E^l U^l(p_1 p_2 q ; t) = (p_1 p_2, q ; t \mid H(t) \mid \Psi^l(t)).$$

En explicitant les éléments de matrice à l'aide de (IV.9) [où seuls les deux premiers termes jouent un rôle], des règles (I.53 et 54), (II.40) et de la propriété (I.63), on trouve :

$$
(\mathrm{IV.12})\left\{\begin{aligned}
&a)\ (\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_{p_2})\mathrm{U}^l(p_1p_2)\\
&\qquad=-f'\Big\{\int\frac{d^3q}{\sqrt{\omega_q}}(\Lambda^{(+)}(p_1)\beta\mathrm{O})^{(1)}\mathrm{U}^l(p_1-q,p_2\,;q)\\
&\qquad\quad+\int\frac{d^3q}{\sqrt{\omega_q}}(\Lambda^{(+)}(p_2)\beta\mathrm{O})^{(2)}\mathrm{U}^l(p_1,p_2-q\,;q)\Big\}\\
&b)\ (\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_{p_2}-\omega_q)\mathrm{U}^l(p_1p_2\,;q)\\
&\qquad=\frac{f'}{\sqrt{\omega_q}}\Big\{(\Lambda^{(+)}(p_1)\beta\mathrm{O})^{(1)}\mathrm{U}^l(p_1+q,p_2)\\
&\qquad\quad+(\Lambda^{(+)}(p_2)\beta\mathrm{O})^{(2)}\mathrm{U}^l(p_1,p_2+q)\Big\}
\end{aligned}\right.
$$

où l'on a posé $\mathrm{U}^l(t)=\mathrm{U}^l e^{-i\mathrm{E}^l t}$ en raison de (IV.4).

Lorsque les deux fermions sont dans un état lié on a certainement $\mathrm{E}^l<\varepsilon_{p_1}+\varepsilon_{p_2}+\omega_q$, quels que soient $\vec{p}_1$, $\vec{p}_2$ et $\vec{q}$, de telle sorte que l'on peut résoudre (IV.12, b) en $\mathrm{U}^l(p_1,p_2,q)$. En substituant dans (IV.12, a) on obtient l'équation [20] :

$$
(\mathrm{IV.13})\left\{\begin{aligned}
&(\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_{p_2})\mathrm{U}^l(p_1p_2)\\
&\qquad=f'^2\int\frac{d^3q}{\varepsilon_q}\Big\{\frac{1}{\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_1-q}-\varepsilon_{p_2}-\varepsilon_q}+\frac{1}{\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_2-q}-\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_q}\Big\}\\
&\qquad(\Lambda^{(+)}(p_1)\beta\mathrm{O})^{(1)}(\Lambda^{(+)}(p_2)\beta\mathrm{O})^{(2)}\mathrm{U}^l(p_1-q,p_2+q)
\end{aligned}\right.
$$

On a omis un terme :

$$
(\mathrm{IV.14})\left\{\begin{aligned}
&f'^2\int\frac{d^3q}{\varepsilon_q}\Big\{\frac{(\Lambda(+)(p_1)\beta\mathrm{O})^{(1)}(\Lambda(+)(p_1-q)\beta\mathrm{O})^{(1)}}{\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_1-q}-\varepsilon_{p_2}-\varepsilon_q}\\
&\qquad+\frac{(\Lambda(+)(p_2)\beta\mathrm{O})^{(2)}(\Lambda(+)(p_2-q)\beta\mathrm{O})^{(2)}}{\mathrm{E}^l-\varepsilon_{p_2-q}-\varepsilon_{p_1}-\varepsilon_q}\Big\}\mathrm{U}(p_1p_2)
\end{aligned}\right.
$$

où la fonction d'ondes ne figure pas sous le signe somme. C'est la contribution à l'énergie propre des deux fermions liés, provenant de l'échange virtuel d'un boson.

L'équation (IV.13) est sous une forme légèrement différente, l'équation obtenue par Tamm, puis Dancoff. Ses conséquences n'ont été étudiées en détail [4] que dans le cas d'un champ de bosons neutres scalaires (Opérateur $\mathrm{O}=1$). On constate alors que la relation entre l'énergie de liaison et la constante de couplage est la même que dans l'approximation statique usuelle. Par contre, les effets relativistes introduisent une faible séparation des états singulet et triplet, mais celle-ci reste trop petite pour obtenir un accord quantitatif dans le cas du deutéron.

Il convient toutefois de remarquer que l'hypothèse simplificatrice introduite par Tamm et Dancoff ne repose que sur des considérations physiques peu sûres et non sur une preuve mathématique de la petitesse des termes négligés. On peut cependant imaginer un test de la consistance de la méthode : en introduisant, par exemple, dans un

second calcul, les termes laissés de côté et en vérifiant qu'ils sont bien négligeables. On verrait ainsi que lorsqu'on introduit, à titre d'essai, les composantes de $\Psi(t)$ correspondant à deux bosons et à une paire, celles-ci contribuent au second membre de l'équation (IV.13) par des termes en f'^4. Il semble alors plausible que dans la théorie scalaire neutre la convergence soit assurée puisque pour obtenir l'énergie de liaison expérimentale du deutéron on est conduit à choisir pour valeur de la constante de couplage $\frac{f}{4\pi} \sim 0{,}3$ (avec $\mu = 300$ fois la masse de l'électron). Mais la vérification complète de la convergence de la méthode d'approximation [1] semble difficile en raison des « catastrophes ultraviolettes » qui apparaissent sous la forme d'intégrales divergentes, lorsqu'on veut tenir compte d'un nombre de plus en plus grand de composantes dans le développement de $\Psi(t)$. Ces divergences sont difficiles à extraire sans ambiguïté, par les procédés de soustraction, en raison de la non-covariance des équations. C'est pour cette raison qu'il n'a pas semblé utile de donner ici les équations générales qui résultent de (IV.6), car elles sont finalement de peu d'utilité.

CHAPITRE V

L'ÉQUATION DU TYPE BREIT

I. — Introduction

Une variante de la méthode employée au chapitre précédent sera maintenant considérée qui, permettant l'utilisation de l'une des formes covariantes de la méthode de perturbation, conduit à un nouveau type d'équation pour la description éventuelle du deutéron. Le procédé que nous utilisons permet de déduire, à quelques aménagements près [21], lorsqu'on l'applique au cas de l'électrodynamique quantique, l'équation qui fut utilisée par Breit [22] pour décrire l'interaction relativiste entre deux électrons.

L'équation du type Tamm-Dancoff a été obtenue à partir des équations auxquelles obéissent les représentatifs du vecteur d'état, évoluant sous l'action de l'hamiltonien du premier ordre, en utilisant une méthode de substitution qui a eu finalement pour résultat l'élimination

(1) Une telle vérification serait particulièrement désirable dans le cas d'un champ de bosons pseudoscalaires, car l'on peut s'attendre à ce que l'équation (IV.13), bien que donnant des états stationnaires pour le deutéron, conduise à de trop grandes valeurs de la constante de couplage en raison du caractère particulier de l'interaction.

des effets du premier ordre. Il est bien connu que cette même élimination peut être effectuée directement sur l'équation d'évolution du vecteur d'état, avant de passer aux « représentatifs ». On utilise pour cela une transformation unitaire qui conduit à un nouveau vecteur d'état, qui n'évolue toujours que sous l'influence d'un hamiltonien d'interaction, mais dans lequel ne figurent plus les effets du premier ordre, ceux-ci se manifestant implicitement aux ordres supérieurs sous la forme d'effets virtuels. Du point de vue de l'approximation de couplage faible, il en résulte que dans la nouvelle représentation la composante $\Psi_{2.0.1}$ du vecteur d'état, dont le rôle était dans l'ancienne représentation de tenir compte explicitement des effets virtuels du premier ordre, peut être considérée comme négligeable.

II. — Elimination des effets du premier ordre de l'équation d'évolution du vecteur d'état

La transformation unitaire qui permet cette élimination est maintenant familière et nous ne ferons que la rappeler brièvement.

Le nouveau vecteur d'état $\Psi'(t)$ est défini à partir de $\Psi(t)$, satisfaisant à (III.11), par :

$$\text{(V.1)} \qquad \Psi'(t) = e^{iG(t)}\Psi(t), \qquad G(t) = \int_{-\infty}^{t} H^{(1)}(t')dt'.$$

L'équation d'évolution est alors :

$$\text{(V.2)} \qquad i\frac{\partial \Psi'(t)}{\partial t} = e^{iG(t)} \left\{ H^{(1)}(t) - i\frac{\partial}{\partial t} \right\} e^{-iG(t)}\Psi'(t).$$

L'hamiltonien d'interaction du second nombre se présente sous la forme d'une série de puissances croissantes de la constante de couplage dont on admet la convergence. Nous supposerons encore que le premier terme du développement est prépondérant : il est en f^2. En se limitant ainsi au second ordre, par rapport à la constante de couplage, l'équation (V.2) devient :

$$\text{(V.3)} \qquad i\frac{\partial \Psi'(t)}{\partial t} = H^{(1)}_{(2)}(t)\Psi'(t)$$

où $H^{(1)}_{(2)}$ s'exprime sous la forme :

$$\text{(V.4)} \qquad H^{(1)}_{(2)}(t) = \frac{i}{2}[G(t), H^{(1)}(t)].$$

Ce nouvel hamiltonien, que nous appellerons hamiltonien du second ordre, se compose de divers termes :

$$H^{(1)}_{(2)} = H_{0,0} + H_{1,0} + H_{0,1} + H_{1,1} + H_{2,0}.$$

Le premier terme $H_{0,0}$ est une constante qui correspond à l'énergie du vide, les deux suivants $H_{1,0}$ et $H_{0,1}$ sont les énergies propres des fermions et bosons respectivement. Ces trois termes peuvent être éliminés par des renormalisations convenables. La seule partie significative, du point de vue physique, de l'hamiltonien du second ordre (V.4), est constituée par les deux derniers termes $H_{1,1}$ et $H_{2,0}$. Le premier, $H_{1,1}$, est associé aux phénomènes de diffusion de bosons par les fermions [23] et $H_{2,0}$, le second, décrit l'interaction entre couples de fermions par l'intermédiaire du champ de bosons. Il est évident que c'est cette dernière partie qui jouera un rôle important dans le problème traité ici. Nous en donnerons la forme explicite [24] [25] :

$$(V.5) \qquad H_{2,0}(t) = -\frac{1}{4}\int d^3x \int dx \left\{ R(x), R(x') \right\}_2 \overline{D}(x-x')$$

où $\overline{D}$ est la fonction définie par Schwinger (9*b*, éq. A.1).

L'indice 2, au bas du crochet de l'anticommutateur, réfère à la classification en opérateur à deux particules introduites par Schwinger. Cette classification se fait aisément en utilisant la technique de décomposition en produits normaux. Tenant compte de la décomposition de $R(x)$, obtenue au § III du chapitre IV, on trouve sans difficulté que l'opérateur $\frac{1}{4}\left\{ R(x), R(x') \right\}_2$ est constitué d'une somme de produits normaux, exprimant soit des changements d'état de fermions et antifermions, soit des créations et absorptions de paires. Celui d'entre eux qui exprime le changement d'état d'un couple de deux fermions est :

$$(V.6) \qquad -\frac{f^2}{2}\,\overline{\psi_\alpha^{(+)}}(x)\overline{\psi_{\alpha'}^{(+)}}(x')O_{\alpha\beta}O_{\alpha'\beta'}\psi_\beta^{(+)}(x)\psi_{\beta'}^{(+)}(x').$$

Après la transformation unitaire (V.1) l'équation aux valeurs propres de l'énergie :

$$E^l\Psi^l(t) = H(t)\Psi^l(t) = \left\{ H^{(0)} + H^{(1)}(t) \right\} \Psi(t)$$

devient, au second ordre :

$$(V.7) \qquad E^l\Psi'^l(t) = \left\{ H^{(0)} + H^{(1)}_{(2)}(t) \right\} \Psi'^l(t)$$

avec $H^{(1)}_{(2)}(t)$ défini par (V.2 et 4).

III. — Dérivation de l'équation [26]

C'est l'équation aux valeurs propres (V.7) que nous transformerons maintenant en équations portant sur des fonctions d'ondes ordinaires. A la suite de la transformation unitaire (V.I), le nouveau vecteur d'état $\Psi'(t)$ n'évoluant encore que sous l'influence de l'interaction des

champs, il est facile de vérifier que les représentatifs de ce vecteur d'état suivant le système de vecteurs de base (III.14) décriront bien l'évolution complète du système. En effet, les fonctions d'ondes étant définies par des expressions telles que :

$$(V.8) \qquad U'^l(p_1p_2;t) = (p_1p_2, t \mid \Psi'^l(t))$$

on a :

$$(V.9) \quad i\frac{\partial U'^l}{\partial t}(p_1p_2;t) = (p_1p_2, t \mid H^{(0)} + H_{(2)}^{(1)}(t) + \dots \mid \Psi'^l(t)) = E^l U'^l(p_1p_2;t)$$

où l'on a fait usage de (IV.5) est de (V.3 et 7).

Comme il a été indiqué dans l'introduction il est conséquent, avec l'approximation faite dans le développement de l'hamiltonien d'interaction (limitation au terme en f^2), de restreindre [1] le développement du vecteur d'état à l'aide de (III.15) à son premier terme. Il suffit de multiplier l'équation (V.7), à gauche, par le vecteur gauche $(p_1p_2;t\mid$, pour en déduire une équation pour la fonction d'ondes. Il vient :

$$(V.10) \quad E^l U'^l(p_1p_2;t) = (p_1p_2;t \mid H^{(0)} \mid \Psi'^l(t)) + (p_1p_2;t \mid H_{(2)}^{(1)} \mid \Psi'^l(t)).$$

Le premier terme se calcule comme (IV.7). Le second s'évalue en exprimant (V.5) dans l'espace des moments à l'aide des représentations de Fourier (I.35) et de celle de $\overline{D}(x - x')$ (cf. Schwinger, 9b, éq. A.10). On tient compte de ce que $\{R(x), R(x')\}_2$ ne contribue que par (V.6). L'élément de matrice de $H_{(2)}^{(1)}$ devient alors :

$$(V.11) \left\{ \begin{array}{l} -\frac{f'^2}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3q \left\{ \frac{1}{\varepsilon_q^2 - (\varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_1-q})^2} + \frac{1}{\varepsilon_q^2 - (\varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_2+q})^2} \right\} \\ \qquad (\Lambda^{(+)}(p_1)\beta O)^{(1)}(\Lambda^{(-)}(p_2)\beta O)^{(2)} U'^l(p_1 - q, p_2 + q;t) \end{array} \right.$$

où l'on a fait usage de la propriété d'antisymétrie de la fonction d'ondes qui résulte de sa définition, ainsi que de la propriété (I.63).

L'équation (V.10) devient finalement :

$$(V.12) \left\{ \begin{array}{l} (E^l - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2})U'^l(p_1p_2) \\ \qquad = -f''^2 \int d^3q \left\{ \frac{1}{\varepsilon_q^2 - (\varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_1-q})^2} + \frac{1}{\varepsilon_q^2 - (\varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_2+q})^2} \right\} \\ (\Lambda^{(-)}(p_1)\beta O)^{(1)}(\Lambda^{(+)}(p_2)\beta O)^{(2)} U'^l(p_1 - q; p_2 + q). \\ \qquad f'' = f(2\pi)^{-\frac{3}{2}}\, 2^{-\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

[1] Lorsqu'on ne fait pas cette restriction, il est alors nécessaire de conserver dans l'hamiltonien $e^{iG(t)}\left\{H^{(1)}(t) - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}e^{-iG(t)}$ tous les termes du développement suivant les puissances croissantes de f. De même, dans $H_{(2)}^{(1)}(t)$, le terme (V.6) n'est plus le seul à contribuer. On obtiendrait finalement un système d'équations couplées en nombre infini. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

C'est cette dernière équation que nous appellerons équation du type Breit, en raison de l'analogie qu'elle présente avec l'équation écrite d'une manière phénoménologique par Breit dans le cas de l'électrodynamique. Elle a déjà été considérée d'un point de vue phénoménologique, par M. Lévy [27], dans le cas d'un champ de bosons pseudoscalaire [1]. Il a été montré que dans ce cas le terme d'interaction, qui est constitué par le noyau de l'équation intégrale (V.13), présente encore une trop forte singularité pour que l'équation du type « Breit » puisse décrire les états stationnaires du deutéron [2].

Il est certain que les critiques formulées à la fin du chapitre IV sont valables ici. On peut, de la même façon, essayer de compléter la dérivation de l'équation en ajoutant successivement à l'expression du vecteur d'état les termes précédemment négligés. On constate, par exemple, que les composants faisant intervenir des paires ne contribuent qu'à des ordres supérieurs au second. D'une manière générale, la convergence reste cependant difficile à prouver en raison de la complexité des termes d'ordre élevé.

CHAPITRE VI

L'ÉQUATION DE BETHE ET SALPETER

I. — Introduction

Les équations qui ont été déduites précédemment présentent l'inconvénient de ne se généraliser que fort laborieusement quand on veut introduire les approximations d'ordres supérieurs au second. D'autre part, les méthodes employées précédemment ne permettent pas de faire usage des techniques si élégantes et si puissantes développées par Feynman [7] et Dyson [8] dont l'utilisation semble s'imposer lorsqu'on veut traiter des approximations d'ordres supérieurs de la théorie des perturbations.

Récemment, Bethe et Salpeter ont proposé une équation qui se présente sous une forme covariante et qui permet la séparation des

(1) Il est à noter que le noyau $[\varepsilon_q^2 - (\varepsilon_p - \varepsilon_{p-q})^2]^{-1}$ de l'équation intégrale (V.12) est du même type que les éléments de matrice d'interaction de Van-Hove.

(2) On pouvait en effet espérer que la singularité bien connue (en r^{-3} dans l'espace des coordonnées) du potentiel statique pseudoscalaire serait suffisamment atténuée par les effets relativistes pour permettre l'existence d'états stables pour le deutéron dans une théorie mésique pseudoscalaire.

divergences suivant les méthodes de Dyson. Cependant leur dérivation est essentiellement basée sur le formalisme développé par Feynman, et n'est pas à proprement parler une déduction à partir de la théorie des champs. C'est une telle déduction que nous proposons d'envisager ici, en montrant comment les considérations des premiers chapitres de ce travail, jointes à des indications déjà données par Dyson, conduisent à de nouvelles possibilités quant au passage du formalisme de la seconde quantification à celui de l'espace de configuration, pour des champs en interaction.

II. — Le noyau de Feynman pour un fermion libre

L'équation de Bethe et Salpeter est une équation intégrale dont la déduction repose essentiellement sur la notion de « noyau » introduite par Feynman. Nous nous attacherons donc d'abord à montrer comment le noyau pour un système de deux fermions tel qu'il est défini par Feynman peut l'être à partir du formalisme de la seconde quantification. Auparavant, et afin de mettre en lumière les considérations intuitives qui nous servent de guide, nous réexaminerons la question de la définition du noyau de Feynman pour un seul fermion isolé, en connexion avec les résultats du premier chapitre. Nous aurons ainsi l'occasion d'aborder un autre problème important en ce qui concerne la dérivation de l'équation de Bethe et Salpeter : celui de la définition de la fonction d'ondes.

Nous considérerons donc dans ce paragraphe un champ de fermions sans interaction, décrit en représentation d'Heisenberg. L'expression du noyau de Feynman $S_F(x, y)$, décrivant l'évolution d'un fermion du point d'espace-temps y au point x, a déjà été donnée, à partir de la seconde quantification, par Dyson [8]. On a [1] :

(VI.1) $$S_F(x, y) = \varepsilon(x, y) P(\Phi_0, \psi(x)\bar{\psi}(y)\Phi_0).$$

Tenant compte de la décomposition $\psi = \psi^{(+)} + \psi^{(-)}$, de (I.7) et des relations d'anticommutation on peut récrire :

(VI.2) $$S_F(x, y) = -i \left\{ \theta_+(x, y) S^{(+)}(x - y) - \theta_-(x, y) S^{(-)}(x - y) \right\}$$

ou encore :

(VI.3) $$S_F(x, y) = \theta_+(x, y)(x \mid \bar{y}) - \theta_+(y, x)(\bar{y} \mid x).$$

Dans cette dernière expression $(x \mid$ et $\mid \bar{y})$ sont les vecteurs définis par (I.8 et 9). Les vecteurs $\mid x)$ et $(\bar{y} \mid$ sont ceux qui décrivent un

(1) Nous adoptons la notation de Dyson, mais le noyau défini par (VI.1) diffère de celui de Dyson par un facteur 1/2.

antifermion lorsqu'on n'utilise pas le formalisme de la charge conjuguée. Ils sont définis par :

$$| x) = \psi^{(-)}(x)\Phi_0 \qquad \text{et} \qquad (\overline{y} \,| = \Phi_0^{*}\overline{\psi^{(-)}}(x).$$

Si l'on introduit maintenant le vecteur d'état Φ^l, vecteur propre de l'énergie pour la valeur propre E^l, il est facile de voir que la fonction d'ondes $U_+^l(x) = (x \mid \Phi^l) = (\Phi_0, \psi(x)\Phi^l)$ correspond aux valeurs positives de E et que la fonction d'ondes $U_-^l(x) = (\overline{x} \mid \Phi^l) = (\Phi_0, \overline{\psi}(x)\Phi_l)$ correspond aux valeurs négatives de E. Utilisant le fait que les vecteurs Φ^l forment un système complet on peut écrire pour (VI.3) :

$$\text{(VI.4)} \qquad S_F(x, y) = \theta_+(xy)\sum_{E^l>0} U^l(x)\overline{U}^l(y) - \theta_+(yx)\sum_{E^l<0} U^l(x)\overline{U}^l(y).$$

On retrouve ainsi la définition même de Feynman.

III. — Le noyau de Feynman pour un fermion interagissant avec le champ de bosons

Nous supposerons maintenant que le champ de fermions est en interaction avec un champ de bosons neutres de spin zéro et que le système est décrit en représentation d'Heisenberg. Dyson a montré encore que le noyau $S_F^{(1)}(x, y)$ (¹) qui décrit l'évolution d'un fermion, tenant compte de son interaction avec le champ de bosons, et tel qu'il résulte des prescriptions de Feynman, peut être défini à l'aide de grandeurs de la théorie du champ quantifié. Il trouve :

$$\text{(VI.5)} \quad \left\{ \begin{aligned} S_F^{(1)}(x, y) &\stackrel{*}{=} \varepsilon(x, y)\sum_{n=0}^{\infty}(-i)^n \frac{1}{n!} \\ &\int dx_1 \ldots \int dx_n P(\Phi_0, \psi(x)\mathcal{H}(x_1) \ldots \mathcal{H}(x_n)\overline{\psi}(y)\Phi_0) \end{aligned} \right.$$

où $\psi(x)$ et $\overline{\psi}(y)$ sont les opérateurs de champ décrivant l'évolution du champ de fermion isolé. Ces opérateurs sont donc ceux de la représentation d'interaction ; ceux de la représentation d'Heisenberg seront désignés par $\underline{\psi}(x)$ et $\underline{\overline{\psi}}(y)$. Nous tenterons l'extension de la définition (VI.1) au cas où les champs interagissent en remplaçant les opérateurs de champs $\psi(x)$ et $\overline{\psi}(y)$ par les opérateurs $\underline{\psi}(x)$ et $\underline{\overline{\psi}}(y)$ de la représentation de Heisenberg pour les champs interagissants. De même le vecteur Φ_0 sera remplacé par un vecteur ayant une signification équivalente. Il a été souligné dans les précédents chapitres que

(¹) C'est la fonction S_F' dans la notation de Dyson.

le vecteur Φ_0 est vecteur propre de l'énergie correspondant à la plus petite valeur propre, pour les champs isolés. Soit $\Phi_0^{(\mathrm{H})}$ le vecteur d'état de la représentation d'Heisenberg correspondant à la plus petite valeur propre de l'énergie :

$$\text{(VI.6)} \qquad \mathcal{P}_\mu^{\min}\Phi_0^{(\mathrm{H})} = \underline{\mathrm{P}}_\mu\Phi_0^{(\mathrm{H})}.$$

Il semble alors assez naturel de supposer que le noyau $S_F^{(\mathrm{I})}(x, y)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\text{(VI.7)} \qquad cS_F^{(\mathrm{I})}(x, y) = \varepsilon(x, y)\mathrm{P}(\Phi_0^{(\mathrm{H})}, \underline{\psi}(x)\underline{\overline{\psi}}(y)\Phi_0^{(\mathrm{H})})$$

où c est une constante. Pour le vérifier il est nécessaire de comparer cette définition à celle (VI.5) de Dyson.

Il est clair que, pour prouver l'équivalence des définitions (VI.5 et 7), nous devons tenir compte des rapports qui existent entre les différentes grandeurs de la représentation de Heisenberg et celles de la représentation d'interaction. Il nous faut encore trouver une expression convenable pour le vecteur $\Phi_0^{(\mathrm{H})}$. Nous utiliserons ici l'hypothèse usuelle [28] qui consiste à supposer que les représentations d'Heisenberg et d'interaction sont confondues [1] dans le passé très éloigné, alors que l'interaction s'annule. On est alors conduit à l'identité :

$$\text{(VI.8)} \qquad \Phi_0^{(\mathrm{H})} \equiv \Phi_0.$$

La matrice unitaire $U[\sigma]$ qui permet de passer de la représentation de Heisenberg à la représentation d'interaction est dans ces conditions de la forme $U[\sigma, -\infty]$ avec la condition limite $U[-\infty, -\infty] = 1$. La méthode covariante de perturbation conduit, pour l'opérateur $U[\sigma_1, \sigma_2]$ (dont $U[\sigma, -\infty]$ est un cas particulier), au développement :

$$\text{(VI.9)} \qquad U[\sigma_1, \sigma_2] = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{n!}\int_{\sigma_1}^{\sigma_2}dx_1 \ldots \int_{\sigma_1}^{\sigma_2}dx_n\mathrm{P}(\mathcal{H}(x_1)\ldots\mathcal{H}(x_n)).$$

Nous récrirons maintenant le second membre de (VI.7) :

$$\text{(VI.10)} \qquad \theta_+(xy)(\Phi_0, \underline{\psi}(x)\underline{\overline{\psi}}(y)\Phi_0) - \theta_+(yx)(\Phi_0, \underline{\overline{\psi}}(y)\underline{\psi}(x)\Phi_0)$$

[1] Cette hypothèse jette évidemment un doute sur la validité de notre traitement quant à son applicabilité aux états liés. Cependant M. Gell Mann et F. Low [29] ont donné une dérivation similaire mais en s'affranchissant de cette hypothèse par un procédé d'ailleurs assez formel, qui conduit aux mêmes résultats.

et nous considérerons d'abord le premier terme. Tenant compte de ce que $\psi = U\underline{\psi}U^{-1}$ (cf. Schwinger, 9b, éq. 2.3) il vient pour le premier élément de matrice de (VI.10) :

(VI.11) $$(\Phi_0, U^{-1}[\sigma_x, -\infty]\underline{\psi}(x)U[\sigma_x, -\infty]U^{-1}[\sigma_y, -\infty]\overline{\underline{\psi}}(y)U[\sigma_y, -\infty]\Phi_0)$$

où σ_x désigne une surface σ du genre espace passant par le point x. En utilisant la propriété :

(VI.12) $$U[\sigma_1, \sigma_2] = U[\sigma_1, \sigma_0]U^{-1}[\sigma_2, \sigma_0]$$

on récrit (VI.11) :

(VI.13) $$(U[\infty, -\infty]\Phi_0, U[+\infty, \sigma_x]\underline{\psi}(x)U[\sigma_x, \sigma_y]\overline{\underline{\psi}}(y)U[\sigma_y, -\infty]\Phi_0).$$

Il faut maintenant remarquer que le vecteur du vide Φ_0 est tel que (1) :

(VI.14) $$U[+\infty, -\infty]\Phi_0 = c_v\Phi_0$$

où c_v est une constante (c'est la constante introduite par Feynman) qui a pour expression :

(VI.15) $$c_v = (\Phi_0, U[+\infty, -\infty]\Phi_0).$$

Il suffit maintenant d'introduire le développement (VI.9) et l'on obtient alors après quelques manipulations assez laborieuses (que l'on répète sur le second terme du membre de droite de (VI.10)) :

(VI.16) $$\left\{ \begin{aligned} cS_F^{(1)}(x, y) &= c_v\varepsilon(xy)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{n!} \\ &\int dx_1 \ldots \int dx_n P(\Phi_0, \underline{\psi}(x)\mathcal{H}(x_1) \ldots \mathcal{H}(x_n)\overline{\underline{\psi}}(y)\Phi_0) \end{aligned} \right.$$

L'identification de (VI.7), avec (VI.5), s'obtient donc simplement en posant $c = c_v$. Ainsi on a :

(VI.17) $$S_F^{(1)}(x, y) = c_v^{-1}\varepsilon(x, y)P(\Phi_0, \underline{\psi}(x)\overline{\underline{\psi}}(y)\Phi_0).$$

IV. — Le noyau de Feynman pour deux fermions en interaction avec le champ de bosons [29] [30]

Le rapprochement entre les différentes possibilités de définition du noyau de Feynman pour un fermion, effectué dans les paragraphes

(1) Cela tient à ce que Φ_0 est un « steady state » de Dyson. La raison profonde réside dans le fait que $U[+\infty, -\infty]$ (matrice S) commute avec le vecteur énergie-impulsion P_μ et ainsi connecte des états de même énergie. Ainsi $U[+\infty, -\infty]\Phi_0$ est encore un vecteur d'état correspondant à l'énergie minimum.

précédents va nous servir maintenant de guide pour définir, d'abord le noyau de Feynman pour deux fermions, à partir de la seconde quantification, puis une fonction d'ondes connectée à ce noyau.

Le noyau de Feynman pour deux fermions libres, $S_F(x_1x_2, y_1y_2)$ s'exprime facilement à l'aide des fonctions $S_F(xy)$. On a (1) :

$$\text{(VI.18)} \qquad S_F(x_1x_2,\, y_1y_2) = S_F(x_1,\, y_1)S_F(x_2,\, y_2)$$

d'où l'on peut, grâce à (VI.1 et 2), remonter aux grandeurs de la seconde quantification. Ce dernier formalisme conduit d'ailleurs automatiquement à des noyaux antisymétrisés, ce qui ne fait qu'exprimer qu'on satisfait au principe de Pauli. Finalement on constate que l'on peut écrire :

$$\text{(VI.19)} \left\{ \begin{aligned} \tilde{S}_F(x_1x_2,\, y_1y_2) &= S_F(x_1x_2\,;\, y_1y_2) - S_F(x_1x_2,\, y_2y_1) \\ &= S_F(x_1y_1)S_F(x_2y_2) - S_F(x_1,\, y_2)S_F(x_2y_1) \\ &= \varepsilon(x_1x_2y_1y_2)P(\Phi_0,\, \psi(x_1)\psi(x_2)\overline{\psi}(y_1)\overline{\psi}(y_2)\Phi_0) \end{aligned} \right.$$

où le signe $\sim$ indique qu'il s'agit de la fonction antisymétrique, et où $\varepsilon(x_1x_2y_1y_2)$ est une généralisation de $\varepsilon(xy)$ et est égal à -1 ou $+1$ suivant que la permutation des temps est paire ou impaire (2).

L'étape suivante, pour obtenir le noyau dans le cas où le champ de fermions interagit avec un champ de bosons, nous est indiquée par la comparaison des paragraphes II et III. Il est en effet tentant de passer de (VI.19) à $\tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2,\, y_1y_2)$, noyau tenant compte de l'interaction, de la même façon que nous sommes passés de (VI.1) à (VI.17), c'est-à-dire en remplaçant les grandeurs correspondant aux particules libres par celles décrivant les particules en interaction. Il vient ainsi :

$$\text{(VI.20)} \left\{ \begin{aligned} &\tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2\,;\, y_1y_2) \\ &\qquad = c_v^{-1}\varepsilon(x_1x_2,\, y_1y_2)P(\Phi_0,\, \underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2)\overline{\underline{\psi}}(y_1)\overline{\underline{\psi}}(y_2)\Phi_0) \end{aligned} \right.$$

(1) Cf. Feynman [7].

(2) Lorsque t_{x_1} et $t_{x_2} > t_{y_1}$ et t_{y_2} (VI.19) se réduit, à une constante près, à $< x_1x_2 \mid \overline{y_1}\overline{y_2} >$ ce qui montre bien que le noyau décrit alors l'évolution d'un système de deux fermions. De même pour t_{x_1} et $t_{x_2} < t_{y_1}$ et t_{y_2} (VI.19) se réduit, toujours à une constante près, à $< \overline{y_1}\overline{y_2} \mid x_1x_2 >$, où $\mid x_1x_2)$ est défini d'une manière similaire à la définition de $\mid x)$ au paragraphe II de ce chapitre. On voit alors que le noyau décrit l'évolution d'un système de deux antifermions. Finalement l'opérateur P et la fonction $\varepsilon(x_1x_2y_1y_2)$ qui figurent devant l'élément de matrice de (VI.19) ont pour rôle de permettre de tenir compte de toutes les possibilités de description d'un système de deux particules de spin 1/2 lorsque l'on veut, comme le fait toujours Feynman, traiter fermion et antifermion sur un même pied, la distinction étant introduite par des considérations du sens du temps.

Après des transformations analogues, quoique beaucoup plus longues, à celles qui ont conduit de (VI.10) à (VI.16) on trouve que $\tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2)$ peut se calculer sous la forme :

$$\text{(VI.21)} \quad \left\{ \begin{aligned} S_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2) &= \varepsilon(x_1x_2y_1y_2)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{n!}\int_{-\infty}^{+\infty}dz_1 \ldots \\ &\int_{-\infty}^{+\infty}dz_n P(\Phi_0,\ \psi(x_1)\psi(x_2)\mathcal{H}(z_1)\ \ldots\ \mathcal{H}(z_n)\bar{\psi}(y_1)\bar{\psi}(y_2)\Phi_0) \end{aligned} \right.$$

qui est une extension de l'expression (VI.5) donnée par Dyson.

Le calcul, terme par terme, du second membre de (VI.21) permet de vérifier que la définition (VI.20) correspond bien au noyau de Feynman, tel qu'on peut le construire à l'aide des prescriptions de cet auteur. Par exemple, en se limitant au second ordre on trouve :

$$\text{(VI.22)} \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2) &= \tilde{S}_F(x_1x_2, y_1y_2) - f^2\int_{-\infty}^{+\infty}dz_1 \\ &\int_{-\infty}^{+\infty}dz_2\tilde{S}_F(x_1x_2, z_1z_2)O^{(1)}O^{(2)}\Delta_F(z_1z_2)\tilde{S}_F(z_1z_2, y_1y_2) \end{aligned} \right.$$

où $\Delta_F(z_1z_2)$ est le noyau de Feynman décrivant l'évolution d'un boson libre [1].

V. — L'ÉQUATION INTÉGRALE POUR LE NOYAU $S_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2)$

Bethe et Salpeter [6] ont montré que le développement (VI.21), lorsqu'on l'écrit à l'aide des règles de Feynman, peut être condensé en une équation intégrale que nous écrirons :

$$\text{(VI.23)} \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2\,;\,y_1y_2) &= \tilde{S}'_F(x_1x_2\,;\,y_1y_2) + \sum_{\underline{g}}\int \ldots \\ &\int \tilde{S}'_F(x_1x_2, z_1z_2)dz_1dz_2G'_{\underline{g}}(z_1z_2, z_3z_4)dz_3dz_4S_F^{(I)}(z_3z_4\,;\,y_1y_2) \end{aligned} \right.$$

La fonction $\tilde{S}'_F$ se construit comme en (VI.19) mais à l'aide de $S_F^{(I)}(x)$ au lieu de S_F. Le noyau $G'_{\underline{g}}$ se construit alors à partir des *graphes irréductibles* comme l'indiquent Bethe et Salpeter, mais en omettant les « self-energy-parts » et en utilisant les fonctions $S_F^{(I)}$ et $\Delta_F^{(I)}$ [2] au lieu de S_F et Δ_F. La somme $\sum_{\underline{g}}$ porte sur tous les graphes irréductibles.

[1] $\Delta_F(z_1z_2) = P(\Phi_0, (\varphi z_1)\varphi z_2(\Phi_0) = i[\theta_+(z_1z_2)\Delta^{(+)}(z_1z_2) - \theta_-(z_1z_2)\Delta^{(-)}(z_1z_2)]$. Cette définition diffère de celle de Dyson par un facteur 1/2.

[2] On a, comme en (VI.17) :

$$\Delta_F^{(I)}(xy) = C_v^{-1}P(\Phi_0, \varphi(x)\varphi(y)\Phi_0)$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n}{n!}\int dx_1 \ldots \int dx_n P(\Phi_0, \varphi(x)\mathcal{H}(x_1)\ldots\mathcal{H}(x_n)\varphi(y)\Phi_0).$$

VI. — L'équation intégrale pour la fonction d'ondes

Il reste maintenant, pour achever la dérivation de l'équation de Bethe et Salpeter, à faire intervenir la fonction d'ondes décrivant le système de deux fermions. L'évolution d'un tel système est représentée par le noyau $\tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2)$ lorsque les points x_1 et x_2 sont postérieurs aux points y_1 et y_2, auquel cas l'expression (VI.20) se réduit à :

$$\text{(VI.24)} \quad \begin{cases} \tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2) \\ \qquad = c_v^{-1}\varepsilon(x_1x_2)(\Phi_0, P[\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2)]P[\underline{\bar{\psi}}(y_1)\underline{\bar{\psi}}(y_2)]\Phi_0)\varepsilon(y_2y_1) \end{cases}$$

Le rapprochement, effectué au cours des paragraphes précédents, entre le formalisme général que nous avons développé et les différentes définitions des noyaux de Feynman $S_F(xy)$ et $S_F^{(I)}(xy)$ va nous servir de guide intuitif pour introduire une fonction d'ondes connectée au noyau $\tilde{S}_F^{(I)}(x_1x_2, y_1y_2)$.

Puisque nous sommes intéressés par le problème des états stationnaires du système de deux fermions nous supposerons, comme aux chapitres IV et V, que le vecteur d'état Φ est un vecteur propre de l'opérateur énergie-impulsion. Soit donc Φ^l l'un des vecteurs de la suite complète des vecteurs propres de P_μ, satisfaisant donc l'équation :

$$\text{(VI.25)} \qquad \mathcal{P}_\mu^l \Phi^l = P_\mu \Phi^l.$$

Par analogie avec le § 2, nous ferons correspondre à chaque vecteur d'état Φ^l une « fonction d'ondes » définie par (¹) [30] [31] :

$$\text{(VI.26)} \qquad U^l(x_1x_2) = \varepsilon(x_1x_2)(\Phi_0, P[\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2)]\Phi^l)$$

et :

$$\text{(VI.27)} \qquad \bar{U}^l(x_1x_2) = \varepsilon(x_2x_1)(\Phi^l, P[\underline{\bar{\psi}}(x_1)\underline{\bar{\psi}}(x_2)]\Phi_0).$$

Il est à remarquer que lorsqu'on considère deux points x_1 et x_2 situés sur une surface du genre espace l'expression (VI.26) devient :

$$\text{(VI.28)} \qquad U^l(x_1x_2) = (\Phi_0, \underline{\psi}(x_2)\underline{\psi}(x_1)\Phi^l)$$

x_1 et x_2 sur une surface σ (cf. § 2).

(¹) Du fait que le vecteur d'état Φ de la représentation d'Heisenberg est constant il résulte que le symbole (VI.26) peut être défini indépendamment de toute surface σ, ce qui n'était pas le cas pour le représentatif défini par (III.7). C'est pour cette raison que l'équation de Bethe et Salpeter revêt une forme covariante simple.

Dans les mêmes conditions (VI.27) devient :

$$\text{(VI.29)} \qquad \overline{U}^l(x_1x_2) = (\Phi^l, \underline{\overline{\psi}}(x_1)\underline{\overline{\psi}}(x_2)\Phi_0).$$

Alors $U^l(x_1x_2)$ est une fonction d'ondes du type classique et l'on voit que $\overline{U}^l(x_1x_2)$ est la fonction d'ondes adjointe au sens usuel [1].

Il est important de remarquer que la fonction d'ondes $U^l(x_1x_2)$, sous la forme générale (VI.26), décrit bien des états stationnaires. On a en effet :

$$\text{(VI.30)} \left(\frac{\partial}{i\partial x_{1,\mu}} + \frac{\partial}{i\partial x_{2,\mu}}\right)U^l(x_1x_2) = \varepsilon(x_1x_2)(\Phi_0, [P_\mu, P(\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2))]\Phi^l)$$

lorsqu'on tient compte de la forme explicite $\theta_+(x_1x_2)\psi(x_1)\psi(x_2) - \theta_+(x_2x_1)\underline{\psi}(x_2)\underline{\psi}(x_1)$, pour $\varepsilon(x_1x_2)P(\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2))$, et du fait que $\left(\frac{\partial}{\partial x_{1,\mu}} + \frac{\partial}{\partial x_{2,\mu}}\right)\theta_+(x_1x_2)$ est égal à zéro. Puis, utilisant (VI.6, 8 et 25), on trouve finalement :

$$\text{(VI.31)} \qquad \left(\frac{\partial}{i\partial x_{1,\mu}} + \frac{\partial}{i\partial x_{2,\mu}}\right)U^l(x_1x_2) = (\mathcal{P}^l_\mu - \mathcal{P}^{\text{min.}}_\mu)U^l(x_1x_2).$$

La connexion entre les fonctions d'ondes $U^l(x_1x_2)$ et le noyau $\widetilde{S}^{(1)}(x_1x_2\,;\,y_1y_2)$ s'établit par le même procédé qui a permis de rapprocher les définitions de Feynman et de Dyson pour le noyau $S_F(xy)$ (cf. (VI.4)). Revenant à l'expression (VI.20) que nous avons donnée pour le noyau $\widetilde{S}^{(1)}_F(x_1x_2,\, y_1y_2)$, nous l'écrirons, grâce au système complet de vecteurs d'état Φ^l sous la forme d'un produit d'éléments de matrice :

$$\text{(VI.32)} \left\{ \begin{aligned} c_v\widetilde{S}^{(1)}_F(x_1x_2;\, y_1y_2) &= \sum_l \varepsilon(x_1x_2)(\Phi_0, P[\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2)]\Phi^l) \\ &\qquad (\Phi^l, P[\underline{\overline{\psi}}(y_1)\underline{\overline{\psi}}(y_2)]\Phi_0)\varepsilon(y_2y_1) \\ &= \sum_l U^l(x_1x_2)\overline{U}^l(y_1y_2) \end{aligned} \right.$$

lorsque t_{x_1} et $t_{x_2} > t_{y_1}$ et t_{y_2}.

Afin d'obtenir, à partir de l'équation pour le noyau, celle que satisfait une fonction U^l, pour un l donné, il est nécessaire d'isoler cette fonction de la somme (VI.32). Lorsqu'il n'y a pas d'interaction

[1] Il n'en est pas ainsi dans le cas général, où l'on a :

$$\overline{U}^l(x_1x_2) = (\Phi_0, \varepsilon(x_2x_1)\overline{P}(\underline{\psi}(x_1)\underline{\psi}(x_2))\Phi^l)^+\beta_1\beta_2$$

et non $\overline{U}^l(x_1x_2) = U^{l+}(x_1x_2)\beta_1\beta_2$. $\overline{P}$ est l'opérateur antichronologique de Dyson.

cette séparaiton se fait aisément en utilisant la propriété d'orthogonalité entre fonctions d'ondes correspondant à des états différents. Cette propriété disparaît, en général, lorsque les champs interagissent bien qu'on puisse la faire réapparaître dans un cas limite. C'est de cette dernière possibilité que nous ferons usage.

Supposons, pour simplifier, que les deux points x_1 et x_2 correspondent au même instant : $x_1 = \vec{x}_1, t$ et $x_2 = \vec{x}_2, t$. En raison de (VI.31) on peut écrire :

$$\text{(VI.33)} \qquad i\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t) = (\mathrm{E}^l - \mathrm{E}^{\min.})\mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)$$

où l'on a posé $\mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t) = \mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2)_{x_{01}=x_{02}=t}$. Ainsi $\mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)$ dépendra du temps suivant :

$$\text{(VI.33)} \qquad \mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t) = e^{-i(\mathrm{E}^l - \mathrm{E}^{\min})t}\mathrm{U}(\vec{x}_1\vec{x}_2, t).$$

D'autre part, pour établir la relation d'orthogonalité, on doit calculer l'expression :

$$\int\int \overline{\mathrm{U}}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)\beta_1\beta_2\mathrm{U}^{l'}(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)d^3x_1d^3x_2$$

qui contiendra donc, d'après (VI.33), le facteur $e^{-i(\mathrm{E}_{l'}-\mathrm{E}_l)t}$. Lorsque E^l et $\mathrm{E}^{l'}$ sont différents, on peut toujours, comme on le fait fréquemment en mécanique quantique, définir un procédé de passage à la limite tel que lorsque $t \to -\infty$ l'exponentielle tende vers zéro. Dans ces conditions on aura :

$$\text{(VI.34)} \qquad \int\int_{t\to-\infty} \overline{\mathrm{U}}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)\beta_1\beta_2\mathrm{U}^{l'}(\vec{x}_1\vec{x}_2, t)d^3x_1d^3x_2 = \mathrm{N}_l\delta_{ll'}$$

où :

$$\mathrm{N}_l = \int\int \overline{\mathrm{U}}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2)\beta_1\beta_2\mathrm{U}^l(\vec{x}_1\vec{x}_2)d^3x_1d^3x_2.$$

On déduit de (VI.34) la relation :

$$\text{(VI.35)} \quad \int\int_{ty_1=ty_2\to-\infty} \widetilde{\mathrm{S}}_{\mathrm{F}}^{(\mathrm{I})}(x_1x_2, y_1y_2)\beta_1\beta_2\mathrm{U}^l(y_1y_2) = \mathrm{N}^l c_l^{-1}\mathrm{U}^l(x_1x_2) = \mathrm{C}^l\mathrm{U}^l(x_1x_2)$$

en utilisant pour $\widetilde{\mathrm{S}}_{\mathrm{F}}^{(\mathrm{I})}$ l'expression (VI.32).

On voit facilement, par ailleurs, que le noyau $\widetilde{\mathrm{S}}'_{\mathrm{F}}(x_1x_2\,;\,y_1y_2)$ décrivant l'évolution de deux fermions sans interaction mutuelle peut s'écrire sous une forme analogue à (VI.32), mais avec des fonctions

d'ondes correspondant à des états stationnaires dont l'énergie est certainement supérieure à celle du système de deux fermions dans un état lié. Si l'on ne considère, et ce sera le cas ici, qu'une fonction d'ondes U^l décrivant un état lié du système de deux fermions la relation (VI.35) appliquée à la fonction $\tilde{S}'_F$ possède un second membre nul, puisque l'on sera conduit à un facteur exponentiel dont l'argument sera nécessairement différent de zéro.

Il suffit d'appliquer l'opération contenue dans la formule (VI.35) aux deux membres de l'équation (VI.23) pour obtenir finalement l'équation intégrale pour la fonction d'ondes, c'est-à-dire dans le cas d'états liés :

$$\text{(VI.36)} \quad \begin{cases} U^l(x_1x_2) \\ = \int\int\int\int \tilde{S}'_F(x_1x_2,\, y_1y_2)dz_1dz_2G(z_1z_2\,;\,z_3z_4)dz_3dz_4U^l(z_3z_4) \end{cases}$$

où l'on a posé :

$$\text{(VI.37)} \qquad G(z_1z_2\,;\,z_3z_4) = \sum_{\underline{g}} G'_{\underline{g}}(z_1z_2,\, z_3z_4).$$

Le noyau $G(z_1z_2,\, z_3z_4)$ de cette équation intégrale est encore un développement en fonction des puissances croissantes de la constante de couplage f. Ceci résulte de la solution (VI.9) adoptée pour l'opérateur $U[\sigma_1, \sigma_2]$ qui s'appuie sur l'hypothèse du couplage faible. Cependant l'introduction du symbole $U^l(x_1x_2)$, défini par (VI.26) et qu'on ne peut vraiment considérer comme fonction d'ondes que lorsque les deux points x_1 et x_2 sont sur une surface σ du genre espace, a permis de classer d'une manière différente, par rapport aux deux autres équations (IV.13) et (V.12), les différents processus associés à chacun des termes du développement par rapport à la constante de couplage. La classification correspondant à l'équation de Bethe et Salpeter est plus condensée par le fait que les « graphes » de Feynman, et par conséquent les noyaux $G_{\underline{g}}$ qu'on en déduit, condensent eux-mêmes différents processus physiques (cf. [7]) qu'on traite séparément dans le cadre plus orthodoxe qui a été construit dans la première partie de ce travail. Cette particularité a le grand avantage de permettre d'écrire facilement les contributions d'ordre élevé, par rapport à la constante de couplage, à l'interaction entre les deux particules, mais aussi et surtout, de permettre, en principe, de calculer ces contributions d'une manière non ambiguë. En effet la structure même de l'équation (VI.36) offre la possibilité d'utiliser la technique de renormalisation développée par Dyson, pour isoler et extraire les divergences. Il resterait cependant à prouver qu'après ces opérations la série obtenue converge.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail des considérations de V. Fock et de R. Becker et C. Leibfried ont été généralisées dans le cadre de la théorie relativiste des champs quantifiés. Il a été ainsi montré, sur deux exemples de champs, qu'il est possible, dans ce cadre, de construire explicitement, et d'une manière covariante, une représentation de Fock permettant d'effectuer très directement le passage de la méthode de la seconde quantification à celle de l'espace de configuration et par conséquent de prouver, pour des champs isolés, l'équivalence des deux formalismes. Lorsque les champs interagissent nous avons indiqué comment les méthodes covariantes, développées pour les champs isolés, peuvent encore être utilisées si l'on introduit la représentation d'interaction. Toutefois nous avons donné parallèlement, dans chacun des cas étudiés, une formulation non covariante, mais plus simple du point de vue des applications pratiques, faisant usage de l'espace des moments. En résumé, la première partie de cet exposé présente surtout un intérêt méthodologique.

La représentation de Fock construite pour les champs de fermions et de bosons neutres en interaction a été utilisée, dans la seconde partie, pour dériver des équations relativistes, susceptibles de décrire un système de deux fermions (éventuellement nucléons). Deux types d'équations ont été ainsi déduits : d'une part, une équation du type de celle déjà obtenue par Tamm et Dancoff et, d'autre part, une équation qui est une extension de l'équation écrite d'une manière phénoménologique par Breit en électrodynamique quantique.

L'équation récemment proposée par Bethe et Salpeter a été enfin envisagée, en raison de ses avantages d'ordre technique, avec l'espoir d'en donner une justification à partir de la théorie des champs. Mais en raison des difficultés rencontrées pour définir correctement le vide et généraliser convenablement les opérateurs d'émission et d'absorption en représentation d'Heisenberg, nous n'avons pas réussi à construire un cadre qui soit pour la déduction de l'équation de Bethe et Salpeter ce qu'est la représentation de Fock pour la déduction des deux autres équations. Cependant par des considérations intuitives, inspirées par des analogies avec nos précédents calculs, il nous a été possible de définir, à partir de la théorie des champs, les différentes grandeurs intervenant dans la nouvelle équation, sous la forme d'éléments de matrice des opérateurs de champ. En particulier nous avons donné une définition de la fonction d'ondes introduite dans l'équation de Bethe et Salpeter, définition qui rend plausible la possibilité de décrire ainsi des états liés.

BIBLIOGRAPHIE [1]

[1] C. MARTY. — *Thèse*, 1951, Masson, 1951.
[2] L. VAN-HOVE. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1519.
[3] I. TAMM. — *Journal of Physics*, 1945, **9**, 449.
[4] S. M. DANCOFF. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 382.
[5] V. FOCK. — *Z. Physik*, 1932, **75**, 622.
[6] H. A. BETHE et E. E. SALPETER. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1951, **26**, 22 et *Phys. Rev.* 1051, 84, 1232.
[7] R. P. FEYNMAN. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749 et 769.
[8] F. J. DYSON. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 486 et 1736.
[9] J. SCHWINGER. — *a) Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439; *b) Phys. Rev.*, 1949, **75**, 651.
[10] M. JEAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1183.
[11] R. BECKER et C. LEIBFRIED. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 34.
[12] P. A. M. DIRAC. — *The principles of quantum mechanics*, 2e édition, 1947, Clarenton Press, Oxford.
[13] L. DE BROGLIE. — *Théorie de la quantification dans la nouvelle mécanique*, 1932, Hermann, Paris.
[14] L. DE BROGLIE. — *La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules*, 1939, Gauthier-Villars, Paris
[15] G. C. WICK. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 268.
[16] J. SCHWINGER. — *Phys. Rev*, 1951, **82**, 914.
[17] W. PAULI. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 203
[18] M. JEAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1200.
[19] J. LEITE LOPES. — *An. Acad. Brasil. Cenc.*, 1951, **23**, 39.
[20] M. JEAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 573.
[21] G. E. BROWN et D. G. RAVENHALL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A, **208**, 552.
[22] G. BREIT. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 553; *id.*, 1930, **36**, 385 et 1932, **39**, 616.
[23] M. JEAN et J. PRENTKI. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 365.
[24] P. T. MATTHEWS. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1657.
[25] M. JEAN et J. PRENTKI. — *Journal de Physique*, 1950, **11**, 33.
[26] M. JEAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2045.
[27] M. LÉVY. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 441.
[28] J. SCHWINGER. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 651 et 790.
[29] M. GELL MANN et F. LOW. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 350.
[30] M. JEAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 602.

[1] Ce travail ayant été achevé dans le courant de 1951, la bibliographie est limitée aux articles parus au moment de la rédaction.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CRYOSCOPIE DANS LES SOLVANTS IGNÉS

CRYOSCOPIE DANS LE MÉTABORATE DE LITHIUM FONDU

Par GEORGES ZARZYCKI

Ingénieur des Arts et Manufactures.

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'extension à un solvant igné particulier des méthodes cryoscopiques de précision si heureusement appliquées par M. Rolin dans son étude sur l'ionisation des oxydes dissous dans la cryolithe fondue (1).

Pour bien situer cette classe de solvants dont l'originalité principale consiste en leur point de fusion élevé, traçons un court aperçu des travaux antérieurs.

L'eau fut le premier solvant cryoscopique utilisé. Cependant, dès 1884, Raoult étend sa méthode à certains corps d'origine organique. Depuis cette époque la cryoscopie sans cesse perfectionnée fut appliquée à un très grand nombre de solvants les plus divers. En particulier, il est apparu que les *corps purs* ne sont pas les seuls solvants utilisables ; on peut en particulier se servir en cryoscopie de certaines *solutions* salines bien définies : celles correspondant à un point de transition, indifférent ou eutectique.

En 1895, Löwenherz (2) utilisa le premier le *point de transition* du sel de Glauber SO_4Na_2, $10H_2O$, Livingstone, Morgan, Benson (3)

et Owen (4) ont étudié le *point indifférent* de l'équilibre $CaCl_2$ avec $CaCl_2$, $10H_2O$ et de certains nitrates et chromates. Ces études furent précisées par Boutaric (5) et enfin surtout par M. E. Darmois et ses élèves Périn (6), Pierret (7), Cessac, (8) Chalin (9) et autres.

En 1937, Muller (10) fit les premières cryoscopies dans plusieurs *eutectiques* dont glace-ferricyanure de potassium. Les points de fusion des solvants énumérés sont peu élevés et se situent entre 30° et 50°. C'est le domaine de la cryoscopie à basse température dans les sels fondus.

Or, théoriquement, rien n'empêche de choisir comme solvants des corps purs ou des solutions fondant à température élevée.

Les premiers travaux dans ce sens datent de Plato (11) qui étudia quelques couples de chlorures et de fluorures.

Foote et Levy (12) prirent ClO_3Na comme solvant et étudièrent le comportement en solution de certains halogénures, carbonates et chlorates. L'interprétation des résultats n'est pas encore nettement dégagée, les auteurs ne concluant pas si les corps dissous doivent être considérés comme dissociés.

Goodwin et Kalmus (13) discutent l'article de Plato et mettent en évidence le rôle joué par « l'ion commun » entre le solvant et le corps dissous. Sackur (14) marque un retour en arrière vers les théories de Plato. Il passe sous silence les remarques de Goodwin et Kalmus et explique ses travaux sur différents chlorures, sulfates, carbonates et chromates moyennant des hypothèses adaptées à chaque cas particulier.

Il faut attendre Rolin (1), élève de M. E. Darmois, pour voir s'établir le parallèle complet entre les cryoscopies à basse température dans les solvants du type $CaCl_2 10H_2O$ et la cryoscopie à 1 006° dans la cryolithe fondue. Le présent travail a été entrepris pour étendre au métaborate de lithium fondu les techniques de la cryoscopie de précision.

Ce mémoire comprendra trois parties :

Dans la première partie, nous rappellerons les lois fondamentales qui régissent la cryoscopie en milieu salin. Nous présenterons une étude critique des méthodes susceptibles d'être utilisées et nous dégagerons les conditions auxquelles doit satisfaire un solvant igné pour cryoscopie.

Dans la deuxième partie nous exposerons les recherches qui nous ont conduit à choisir le métaborate de lithium comme solvant. Nous décrirons l'appareillage et la méthode expérimentale adaptée à ce solvant particulier.

La troisième partie est consacrée aux cryoscopies proprement dites. La cryoscopie des chlorures nous fournira la constante cryoscopique

du BO_2Li fondu. La cryoscopie des oxydes nous servira à préciser la constitution physico-chimique du métaborate et à étudier l'ionisation de quelques oxydes particuliers, La cryoscopie des phosphates nous montrera la possibilité d'appliquer la méthode à l'étude des sels oxygénés.

Enfin, la cryoscopie des fluorures nous livrera la constitution physico-chimique de ces corps en solution dans le BO_2Li fondu.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LOIS FONDAMENTALES EN CRYOSCOPIE

Rappelons brièvement les lois de base en cryoscopie, dont nous ferons un usage constant au cours de notre travail.

A. — Loi de Raoult.

Les lois de Raoult, fondamentales en physico-chimie des solutions, sont à l'origine purement expérimentales. La loi relative à la congélation des solutions, pressentie par Blagden (1788), fut vraiment établie par Raoult de 1877 à 1887. C'est Raoult qui en 1885 appela « cryoscopie » l'étude des abaissements des points de fusion.

La loi de Raoult est une loi limite, applicable seulement aux solutions infiniment diluées ; elle s'exprime par la relation simple :

$$\Delta t = K \frac{p}{M}$$

où : Δt est l'abaissement du point de fusion du solvant pur par addition du corps dissous ;

M est la masse molaire du corps dissous ;

p est la masse du corps dissous rapportée à 1 000 g. de solvant.

La formule définit une constante K appelée constante cryoscopique du solvant.

Un calcul thermodynamique simple permet d'établir la formule dite de Van't Hoff :

$$K = K_0 \frac{RT^2}{JL_f}$$

dans laquelle :

T est la température absolue de fusion du solvant ;
L_f la chaleur molaire de fusion du solvant ;
R la constante des gaz parfaits ;
J l'équivalent mécanique de la calorie ;
K_0 une constante qui dépend des unités choisies.

La connaissance de la constante cryoscopique du solvant permet les mesures approchées des masses molaires des corps dissous : on peut écrire en effet :

$$M = K \frac{p}{\Delta t}$$

Actuellement, on procède aussi d'une manière inverse : en opérant sur un corps dont on connaît parfaitement la masse molaire, la loi de Raoult permet d'évaluer le nombre des particules en solution : molécules pour un corps non dissociable ; ions pour un composé dissocié. C'est de cette manière que nous nous servirons de la loi de Raoult.

Par convention, la masse molaire M sera celle qui découle de la formule stœchiométrique du composé.

On désignera par *molarité* le quotient $m = \frac{p}{M}$, c'est le nombre de moles dissoutes dans 1 000 g. de solvant.

$\frac{\Delta t}{m}$ sera appelé *abaissement molaire*.

Etant donné que la loi de Raoult $\frac{\Delta t}{m} = K$ n'est valable qu'aux dilutions extrêmes, il faut procéder à une extrapolation pour des valeurs nulles de m. On construira donc chaque fois la courbe des abaissements molaires $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de m et on extrapolera à l'origine pour trouver l'abaissement molaire limite : $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$.

Dans ces conditions, l'expérience montre que :

a) pour un corps *non ionisé* en solution, l'abaissement molaire limite est égal à la constante cryoscopique K du solvant, calculée par la formule de Van't Hoff. On dit alors que le corps en question donne un abaissement *normal ;*

b) pour un *électrolyte* (dissocié en solution) on trouve généralement $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$ plus élevé, égal à nK, avec n entier > 1. n représente le nombre d'ions ou de particules en solution.

Suivant que $n = 2, 3, \ldots$, on dira que le corps donne un abaissement *double*, *triple*, ..., etc.

On a donc dans tous les cas :

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m \to 0} = nK.$$

On sait qu'en solution aqueuse l'abaissement molaire varie beaucoup au voisinage de sa valeur limite. Ceci est dû à ce que le coefficient d'activité (au sens de Lewis) du corps dissous décroît très rapidement lorsque la concentration augmente. L'extrapolation étant très incertaine, on a dû recourir à la cryoscopie de haute précision (Lange, Doucet) (15).

Au contraire, dans les milieux salins fondus, les variations du coefficient d'activité sont très réduites : le solvant étant lui-même fortement dissocié, la force ionique du milieu n'est que très peu modifiée par l'introduction d'une faible quantité de corps dissous dissocié.

Nous montrerons que dans notre solvant (BO_2Li) les courbes cryoscopiques sont des droites horizontales ou peu inclinées ; l'extrapolation est alors très sûre et la loi de Raoult permet une étude facile de l'ionisation.

B. — Loi de l'ion commun. Théorème de Stortenbeker.

Dans le cas où le solvant lui-même est un électrolyte fondu plus ou moins dissocié, des ions (ou des molécules) qui lui sont propres préexistent en solution. Que se passe-t-il lorsque le corps dissous est susceptible d'apporter par dissociation un ion (ou une molécule) déjà contenu en grand nombre dans le solvant ? Autrement dit, comment doit être interprétée la loi de Raoult lorsque le solvant et le corps dissous présentent un « ion commun » ?

Ce problème qui suscita, comme nous le savons, des controverses entre les écoles de Lewis (Goodwin et Kalmus) et d'Ostwald (Sackur) fut véritablement compris et résolu par Stortenbeker (16) puis par Lewis qui en donnera une démonstration thermodynamique simple.

Le résultat essentiel est le suivant : l'ion (ou la molécule) commun ne doit pas compter dans l'abaissement cryoscopique.

Rappelons les grandes lignes de la démonstration :

Pour un équilibre tel que :

$$ABC \rightleftarrows A + B + C$$

on a au point de fusion t, [ ] désignant la concentration :

$$\frac{dt}{d[A]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[B]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[C]} = 0.$$

autrement dit, le point de fusion d'un composé dissocié est insensible à de petites variations de concentration des corps A, B, C

Mais, comme l'a montré M. E. Darmois (17), ceci est encore valable pour une dissociation électrolytique ; en nous plaçant dans le cas général où les produits de dissociation sont à la fois des ions et des molécules :

$$ABC \rightleftarrows A + B^- + C^+$$

on aura aussi :

$$\frac{dt}{d[A]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[B^-]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[C^+]} = 0.$$

Le point de fusion est insensible aux additions faibles de molécules A et d'ions B^- ou C^+.

Le théorème de Stortenbeker peut donc finalement s'énoncer ainsi : *Les particules (ions ou molécules) communes au solvant et au corps dissous donnent en cryoscopie un abaissement molaire limite nul.*

Ce théorème est d'un très grand secours dans l'étude de la dissociation physico-chimique des solvants. En effet, l'insensibilité du point de fusion vis-à-vis d'une particule déterminée constitue la preuve de l'existence de cette particule au sein du solvant fondu.

Donnons deux exemples d'application empruntés à des travaux antérieurs :

1) Le point de fusion de l'hydrate $CaCl_2, 6H_2O$ est indifférent non seulement à l'apport faible de Cl_2Ca ou H_2O mais aussi à celui d'ions Cl^- ou Ca^{++} (9). L'application du théorème de Stortenbeker conduit à admettre l'équilibre :

$$Cl_2Ca, 6H_2O \rightleftarrows 2Cl^- + Ca^{++} + 6H_2O.$$

2) Le point de fusion de la cryolithe est insensible aux apports infiniment faibles de AlF_3, NaF, Na^+, F^-. On conclura à une dissociation selon un mode tel que :

$$AlF_6Na_3 \rightleftarrows AlF_3 + 3Na^+ + 3F^-. \qquad (1)$$

CHAPITRE II

ÉTUDE CRITIQUE DES MÉTHODES CRYOSCOPIQUES. CONDITIONS AUXQUELLES DOIT SATISFAIRE UN SOLVANT IGNÉ POUR CRYOSCOPIE

La mesure d'un point de fusion c'est la mesure de la température de l'équilibre thermodynamique entre le solide et le liquide. Pour une solution, d'après la règle des phases de Gibbs, le système solution-

solide est bivariant. A pression constante et pour une concentration donnée *m* de la solution, il correspond une température d'équilibre déterminée. C'est cette température qu'il s'agit de mesurer en cryoscopie pour des concentrations *m* très faibles.

En cryoscopie classique, à basse température, deux méthodes essentielles ont été utilisées : méthode dynamique de surfusion et méthode d'équilibre.

1) *La méthode de surfusion* utilisée par Raoult et ses successeurs (Beckmann, Wildermann, Abegg, Jones) consiste à placer la solution étudiée dans une enceinte à température inférieure à la température de congélation, dite « température de convergence ». La cessation de la surfusion produit un apport de chaleur donc une remontée de la température au-dessous du point de fusion. Une correction permet d'atteindre la température de fusion véritable. Raoult employait une température de convergence variable, tendant vers la température de fusion de la solution. Des variantes de cette méthode ont été employées par Moulin (18) et Muller (10).

Dans toutes ces méhodes on ne s'affranchit pas des erreurs systématiques dues aux phénomènes de surfusion. D'autre part, on n'obtient pas, théoriquement, la véritable température d'équilibre. Le système est en évolution permanente ; la congélation provoque un dépôt de solvant pur, la concentration de la solution augmente et le point de fusion se trouve abaissé.

2) Pour parer à ces inconvénients, Ponsot et surtout Adams (19) ont mis au point la méthode dite *d'équilibre*. On réalise au préalable un équilibre entre la solution et les cristaux de solvant placés dans un récipient adiabatique (vase de Dewar), une agitation perfectionnée assure un contact intime entre la solution et les parcelles de solide. La concentration est déterminée par prélèvement au cours de la durée du palier d'équilibre.

Les deux méthodes sont applicables et ont été utilisées avec succès lors des cryoscopies dans les sels fondant à basse température.

Laquelle est susceptible de servir dans les cryoscopies à haute température, dans les solvants ignés ?

Le fait qu'un vase absolument adiabatique aux températures élevées n'est pas actuellement réalisable condamne automatiquement la méthode d'équilibre, bien que la seule irréprochable du point de vue théorique.

Reste la méthode *dynamique :* il s'agira donc de tracer la courbe de congélation de la solution soumise à des conditions de refroidissement telles qu'on en puisse déduire aisément la température d'équilibre cherchée.

On se trouve ainsi ramené aux procédés classiques de *l'analyse thermique*. Cependant, les solutions étudiées en cryoscopie étant par

hypothèse très diluées, il faudra accroître la sensibilité et la précision de la méthode.

La cryoscopie dans les solvants ignés n'est donc pas autre chose qu'une analyse thermique affinée.

A. — Courbes de refroidissement.

Les solvants qui peuvent être utilisés en cryoscopie sont, nous le savons, soit des corps purs, soit des solutions présentant un point de fusion fixe, donc correspondant à un des points : indifférent, de transition ou eutectique.

La courbe théorique de congélation de tels solvants (fig. 1*a*) comporte une branche AB de refroidissement du liquide, un palier horizontal BC correspondant au dépôt de solide et une branche CD représentant le refroidissement du solide.

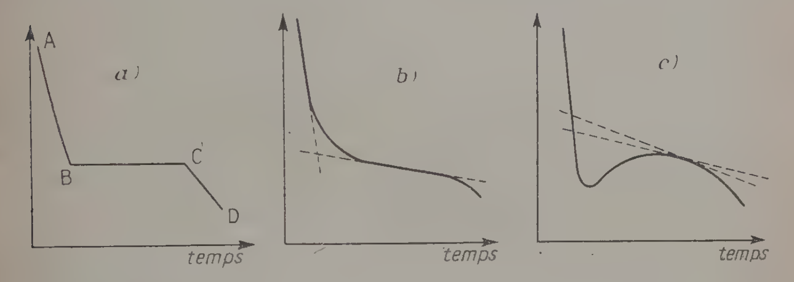


Fig. 1. — Courbes de solidification.

Pour une solution diluée, le dépôt du solvant pur fait augmenter la concentration de la solution, le point de fusion baisse et le palier est incliné.

Dans tous les cas, le point B représente le point où apparaît le premier cristal du solvant, c'est ce point qui nous intéresse dans la détermination de la température d'équilibre.

Dans la pratique, les paliers ne sont jamais horizontaux (1) et la brisure au point B est remplacée par un arrondi plus ou moins marqué (fig. 1*b*). Pour définir le point où apparaît le premier cristal de solvant on tracera alors les tangentes au palier et à la branche de refroidissement. Leur intersection B′ sera considérée par convention comme le point de fusion cherché qu'il s'agira de repérer avec une précision maxima.

Tout d'abord le point de fusion ainsi défini doit constituer une réalité expérimentale certaine. En particulier pour le solvant pur, il doit se révéler suffisamment *stable* et *reproductible*, Ceci élimine

les solvants dont le point de fusion varie dans le temps par suite d'une décomposition ou de l'évaporation d'un des constituants (cas des solutions).

Nous voyons que c'est avant tout de la *forme* de la courbe expérimentale que dépendra la plus ou moins grande précision avec laquelle sera connu le point de fusion B′. Cette forme est évidemment en liaison étroite avec :

1) la nature du solvant ;
2) le mode de prise de température.

Influence de la nature du solvant. — *a*) Tous les solvants ne donnent pas de paliers de solidification également beaux ; il en est même qui n'en donnent pas du tout : c'est le cas des *verres*. Le palier est alors remplacé par un arrondi progressif et variable — on ne peut véritablement plus parler de la température de solidification. Les solvants qui passent facilement à l'état vitreux sont donc à proscrire en cryoscopie de précision.

b) Un autre gros écueil dans l'obtention des courbes régulières est constitué par la *surfusion*.

La courbe de refroidissement présente alors un crochet suivi d'un arrondi variable et l'on ne peut plus songer à placer le palier, donc de définir le point B′ avec une précision suffisante (fig. 1*c*). Remarquons que dans les analyses thermiques, on admet couramment des courbes présentant des caractéristiques de surfusion. Les auteurs confondent alors le maximum de remontée de la température avec la température vraie de fusion (bien que ceci soit théoriquement inexact) ou encore font des corrections graphiques diverses. Cette manière de procéder, suffisante pour l'établissement des diagrammes thermiques (points de fusion définis à quelques degrés près), est entièrement inadmissible dans les mesures cryoscopiques de précision.

Quels moyens utiliser dès lors pour éviter la surfusion ? La surfusion dépend en premier lieu des caractéristiques propres du solvant : certains corps ont une tendance plus ou moins grande à entrer en surfusion. Ceux qui présentent des surfusions faciles et tenaces sont impropres à l'usage cryoscopique à haute température. Il faut donc utiliser les solvants qui présentent un grand pouvoir de cristallisation spontanée. Ensuite, on peut faire appel à des moyens divers : éviter la surchauffe du solvant, pratiquer l'inoculation ou s'adresser à des méthodes mécaniques (vibrations). Toutes ces méthodes ne font cependant que diminuer la surfusion. A la limite, il reste souvent un résidu de surfusion gênant (de quelque 1/10°) et qui ne disparaît, nous l'avons reconnu, que moyennant un réglage minutieux et convenable de l'installation.

a) *Influence de l'appareillage*. — L'allure de la courbe de refroidissement dépend aussi beaucoup de l'appareillage et de la conduite de l'expérience.

On voit que les courbes les plus favorables sont celles qui présentent un coude très net au moment de la solidification. Le degré d'arrondi de ce coude dépend en premier lieu de l'*inertie thermique* de l'appareil de mesure. Il faut adopter un système à réponse rapide.

La durée du palier est proportionnelle au *poids* de la substance employée; elle dépend aussi de la *vitesse de refroidissement*. Les paliers doivent avoir une longueur suffisante pour que leur tracé soit précis. La vitesse de refroidissement conditionne aussi l'inclinaison de la branche de refroidissement, et par suite l'angle de brisure de la courbe. Pour avoir une bonne précision cet angle doit être voisin de 100°-120°. Cependant une vitesse trop grande conduit à la surfusion ; il faut adopter un compromis. *L'agitation* convenable est très importante pour l'égalisation des températures au sein de la masse soumise au refroidissement. Une bonne agitation est difficile à réaliser si le solvant est visqueux. Les solvants mobiles seront donc plus favorables.

B. — **Température limite de fusion du solvant.**

Pour relever les courbes de refroidissement on s'adresse toujours dans la pratique au couple thermo-électrique Le Châtelier Pt-Pt 10 o/o Rh, seul instrument qui présente une sensibilité, rapidité de réponse et surtout une fidélité satisfaisantes. Nous renvoyons à ce sujet à l'excellent mémoire de M. Rolin sur les « cryoscopies dans la cryolithe fondue » (1). Cet auteur a montré que si les erreurs d'étalonnage ne permettent pas de repérer une température voisine de 1 000° C à mieux de 1° près en valeur absolue, par contre les mesures *d'abaissements* de température peuvent *théoriquement* s'effectuer à 1/100° près et ne sont limitées que par les questions d'appareillage (potentiomètre).

Cependant, il ne semble guère possible d'employer le couple Le Châtelier à la mesure des points de fusion supérieurs à 1 100° C dans des conditions de fidélité requises pour la cryoscopie de précision. Le vieillissement trop rapide du couple rendrait les mesures illusoires.

Le choix des solvants cryoscopiques est donc limité pour des raisons techniques à ceux dont le point de fusion est inférieur à 1 100° C.

C. — **Molarités.**

Les méthodes pondérales permettent de préparer des solutions de concentrations données avec toute la précision désirée. Encore faut-il que ces concentrations se maintiennent invariables au cours de

l'expérience. En particulier, elles ne doivent pas être modifiées par suite de l'évaporation d'une partie du solvant. On choisira donc de préférence un solvant dont la volatilité au voisinage du point de fusion est faible.

Conditions auxquelles doit satisfaire un solvant igné pour cryoscopie de précision.

Les considérations précédentes tendent à imposer un certain nombre de conditions qui devront nous guider dans le choix d'un solvant particulier.

En résumé :

1. Le solvant doit être un composé défini ou une solution correspondant à un point indifférent, de transition ou eutectique.
2. Son point de fusion doit être parfaitement stable, reproductible et inférieur à 1 100° C.
3. Il doit avoir un grand pouvoir de cristallisation spontanée.
4. Son mode de préparation doit lui assurer une constance de composition (cas des solutions).
5. Il doit avoir de bonnes propriétés dissolvantes pour des corps à étudier en cryoscopie.
6. Sa volatilité et sa viscosité doivent être faibles.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III

RECHERCHE DU SOLVANT. PRÉPARATION DU MÉTABORATE DE LITHIUM

Les solvants cryoscopiques ignés les plus étudiés jusqu'ici furent sans conteste les sels halogénés : chlorures et fluorures. Quant au travail de Rolin, il porte sur la cryolithe naturelle du Groenland qui est un fluoaluminate.

A part quelques essais sommaires sur les carbonates, sulfates et chromates alcalins que nous avons rapportés au début, il n'y eut par contre pas de cryoscopies de précision faites dans les sels oxygénés.

M. le professeur E. Darmois nous a proposé de réaliser des cryoscopies dans les borates fondus. On connaît les propriétés solvantes remarquables de l'anhydride borique et du borax vis-à-vis des oxydes métalliques, utilisées couramment en minéralogie dans les essais à la perle.

Tous les borates en général sont des solvants très énergiques. Ils

dissolvent non seulement les oxydes mais aussi les halogénures et un grand nombre de sels oxygénés (silicates, aluminates, phosphates, etc...). Ces propriétés, bien connues de tous, sont mises à profit en *verrerie* et en *céramique* (émaux).

Mais les borates sont susceptibles d'être utilisés également en *métallurgie*. Servant de bains électrolytiques, les borates fondus ont permis à M. Andrieux la préparation électrochimique du bore, des borures et aussi de certains métaux intéressants (Tu) (20).

Les bains à base de borates fondus intéressent donc au même titre les industries verrière et métallurgique. La cryoscopie étant une méthode de choix pour l'étude physico-chimique de telles solutions, il a semblé intéressant d'étendre aux borates le champ des recherches cryoscopiques déjà appliquées à la cryolithe pour trouver une théorie de la préparation industrielle de l'aluminium.

Nous nous sommes donc proposé en premier lieu de rechercher s'il existait un borate particulier susceptible de servir de solvant cryoscopique. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, le choix du solvant est limité par des conditions multiples : dans le cas des borates ces conditions, souvent incompatibles entre elles, rendent ce choix relativement difficile.

Les deux difficultés principales du problème viennent :

a) de la facilité avec laquelle la plupart des borates passent à l'état vitreux ;

b) de la grosse difficulté qu'on éprouve à préparer une solution dont la composition corresponde exactement à celle d'un borate défini.

L'anhydride borique B_2O_3 est le type même du corps vitreux. Son point de fusion exact est inconnu. Il semble qu'il n'ait jamais été réellement dévitrifié (voir toutefois (21)). Un grand nombre d'oxydes se dissolvent dans le B_2O_3 fondu en donnant des liquides homogènes (solutions) quelle que soit la température. Le refroidissement provoque le dépôt d'oxyde métallique ou de borate ou bien la formation d'un verre. C'est notamment le cas des oxydes alcalins.

Pour d'autres oxydes (PbO, ZnO, etc...) le mélange homogène peut entre certaines limites de concentration devenir hétérogène par refroidissement. De telles solutions ne peuvent évidemment pas convenir en cryoscopie.

De nombreux diagrammes thermiques des borates ont été établis. Ils comportent généralement plusieurs maxima correspondant aux différents composés définis. En désignant par M un métal univalent, on rencontre successivement dans les diagrammes, par ordre d'acidité croissante :

l'orthoborate	$3\,M_2O, B_2O_3$	ou	BO_3M_3
le diborate	$2\,M_2O, B_2O_3$		$B_2O_5M_4$
le métaborate	M_2O, B_2O_3		BO_2M
le tétraborate	$M_2O, 2B_2O_3$		$B_4O_7M_2$
le pentaborate	$M_2O, 5B_2O_3$		B_5O_8M

A mesure que la teneur en B_2O_3 s'élève, la tendance qu'ont ces borates à donner des verres va aussi en s'accentuant. La viscosité des bains augmente considérablement et les surfusions importantes sont de rigueur On ne peut donc songer à employer les termes très acides en cryoscopie de précision.

Nous avons vite reconnu ce fait avec le *borax*, tétraborate de sodium $B_4O_7Na_2$ fondu qui fut notre premier solvant expérimenté. Le bain fondant vers 740° (22) est d'une viscosité remarquable. Malgré l'inoculation les surfusions sont extrêmement importantes, il n'est pas question de déterminer couramment le point de fusion, même à 1° près. Seules les méthodes spéciales de recuit (23) et la prise des courbes de fusion ou des méthodes différentielles (24) permettraient de serrer l'incertitude. Ces méthodes manquent cependant de fidélité, or nous devons rechercher une haute reproductibilité des points de fusion sans laquelle les cryoscopies n'auraient évidemment pas de sens.

Dès lors, nous nous sommes orientés vers le terme plus basique, immédiatement inférieur : le métaborate de sodium BO_2Na.

Ce corps dont la température de fusion est de 974° (22) fut l'objet de nombreuses études.

BO_2Na est réputé pour sa grande spontanéité de cristallisation (25, 26). Ses propriétés solvantes sont excellentes, sa volatilité faible (21). Ce serait donc un très bon solvant cryoscopique si une deuxième difficulté ne venait à se présenter : celle de la constance dans la composition du bain.

On prépare en effet ordinairement le métaborate de sodium en fondant ensemble dans un creuset de platine l'acide borique et le carbonate de sodium pris en proportions théoriques.

Or, c'est un fait bien connu, on n'arrive ainsi jamais directement au métaborate pur, exempt de B_2O_3 ou de CO_3Na_2 en excès et correspondant rigoureusement au sommet du diagramme thermique.

Les raisons en sont l'entraînement de B_2O_3 à la vapeur (si l'on part de B $OH)_3$ cristallisé) soit une évaporation de B_2O_3 ou de Na_2O lors du chauffage d'homogénéisation (21).

Le même phénomène, encore plus marqué, se produit lors de la préparation des borates alcalino-terreux (24, 27). Le seul remède consiste alors à faire l'analyse chimique du produit (refroidi et broyé); on ajoute la partie manquante, refond l'ensemble, reprend le point de fusion, etc..., jusqu'à l'ajustage complet des proportions. Ceci revient donc à refaire pour chaque échantillon une série d'analyses chimiques contrôlées par une suite d'analyses thermiques. Cette manière de procéder est évidemment très gênante en cryoscopie où l'on a besoin de quantités relativement importantes de solvant identique pour toutes les expériences. Ajoutons que les fusions devant se faire dans un récipient en platine, il est difficile pour des raisons

économiques d'opérer sur des quantités importantes des produits à la fois.

Nous avons alors cherché à reproduire le solvant par voie humide. Ceci limite évidemment les recherches au cas des composés alcalins. On produit les métaborates par action d'une base sur l'acide borique en solution aqueuse. Nous avons examiné les conditions pratiques d'une telle fabrication pour les métaborates alcalins les plus courants : BO_2Na, BO_2K et BO_2Li dont les points de fusion sont, rappelons le : 974° (22), 950° (23) et 840° (28).

Ces corps présentent tous une grande spontanéité de cristallisation favorable à l'obtention de beaux paliers de solidification.

Produits par voie humide ces métaborates cristallisent avec un nombre de molécules d'eau élevé. Ainsi l'on a :

$$BO_2Na, 8H_2O \quad \text{et} \quad BO_2Li, 8H_2O.$$

Lors de leur déshydratation les sels de sodium et de potassium se gonflent démesurément en augmentant près de 100 fois de volume. Cette particularité évidemment gênante pour la fusion ultérieure du produit est bien moins marquée pour le métaborate de lithium.

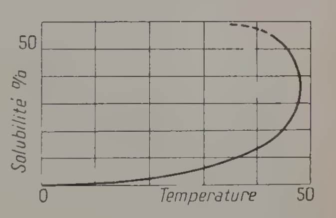


Fig. 2. — Courbe de solubilité dans l'eau du métaborate de lithium (Le Châtelier).

Le métaborate de potassium BO_2K est un sel extrêmement soluble dans l'eau, aussi sa purification par cristallisations fractionnées et sa séparation des produits de réaction KOH et $B(OH)_3$ également très solubles n'est pas commode. Comme d'autre part BO_2K fondu est très volatil (25) donc *a priori* le moins favorable des trois, nous l'avons éliminé.

Restait à faire le choix entre BO_2Na et BO_2Li dont la préparation par voie humide semblait abordable.

Or ici il faut remarquer que la solubilité dans l'eau du métaborate de lithium BO_2Li présente des variations très importantes avec la température. La courbe de solubilité (fig. 2) établie par Le Châtelier (29) montre qu'entre 15° C et 47° C, la solubilité de BO_2Li passe de 1,9 o/o à 33,3 o/o environ. Signalons aussi à ce sujet les études de Rosenheim et Reglin (30) dont les résultats concordent avec ceux de Le Châtelier.

Il sera donc extrêmement facile, par simple refroidissement, de provoquer une cristallisation abondante du métaborate BO_2Li, $8H_2O$. Le métaborate de lithium peut ainsi être préparé à un grand état de pureté, tandis que la préparation du BO_2Na, très soluble à toutes les températures, est *a priori* moins intéressante.

Dès lors notre choix s'était fixé sur le métaborate de lithium. L'expérience a montré par la suite que ce corps est à tous les points de vue un excellent solvant cryoscopique.

Mode définitif de préparation du solvant. — La méthode que nous avons finalement adoptée consiste à préparer le métaborate de lithium BO_2Li en partant du produit cristallisé $BO_2Li, 8H_2O$.

Ce composé s'obtient par action de l'acide borique $B(OH)_3$ sur une solution de lithine caustique LiOH en excès. Quelles que soient les proportions de lithine on n'obtient jamais un sel plus riche en lithium (30). La composition correspondant au métaborate est donc ainsi automatiquement assurée.

Nous partons des produits purs Prolabo, fabriqués par Rhône-Poulenc :

acide borique cristallisé pur, qualité RP 99-100 o/o $B(OH)_3$;

lithine caustique pure cristallisée $LiOH, H_2O$ contenant 54 o/o LiOH.

Les produits sont dissous, en commençant par la lithine dans de l'eau distillée chaude. Les proportions adoptées sont :

$$\left.\begin{array}{l} 111 \text{ g. } LiOH, H_2O \\ 155 \text{ g. } B(OH)_3 \end{array}\right\} \text{pour 1 000 g. d'eau.}$$

La solution est chauffée vers 60° jusqu'à dissolution complète des produits et des cristaux de borate qui ont tendance à se déposer sur les parois froides du ballon, filtrée rapidement à chaud sur trompe à vide et abandonnée à un refroidissement lent jusqu'à température ambiante. De beaux cristaux en forme de tablettes hexagonales se déposent alors sur les parois du vase. Une fois l'eau-mère évacuée, les cristaux sont détachés, lavés à l'eau distillée froide, essorés, puis redissous dans de l'eau distillée chaude; la solution est soumise à une deuxième cristallisation. Les expériences cryoscopiques ultérieures ont montré que quatre cristallisations successives suffisent; elles conduisent à BO_2Li parfaitement pur, dont le point de fusion se maintient à mieux de 1/10° près.

L'hydrate $BO_2Li, 8H_2O$ obtenu est simplement déshydraté dans une large capsule en porcelaine. Le produit fond à 47° dans son eau de cristallisation, il perd $7H_2O$ à 110° ; le départ de la dernière molécule d'eau à lieu pour une température inférieure à 160° (29). Le produit déshydraté, blanc, très léger a l'aspect de moelle de sureau. La fusion définitive s'opère dans un creuset de platine. Le produit déshydraté fondant avec une diminution importante de volume (environ 20 fois), il est nécessaire d'ajouter très progressivement la charge.

Signalons que certains auteurs (25, 31), craignant des occlusions éventuelles d'hydroxyde dans la maille cristalline du borate, préfèrent partir du produit obtenu en fondant ensemble l'acide borique et le carbonate en proportions approximatives. Le produit de fusion

broyé est dissous à l'ébullition ; la solution refroidie dépose alors le même hydrate BO_2Li, $8H_2O$. Nous ne croyons pas que ce procédé mixte présente un réel avantage ; il comporte par contre l'inconvénient d'exiger une fusion ignée préalable, qui doit se faire dans un récipient de platine de capacité suffisante (formation de mousses par dégagement de CO_2).

CHAPITRE IV

APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL

Dans la réalisation de l'appareillage expérimental, nous nous sommes inspirés principalement de celui utilisé par M. Rolin pour des cryoscopies dans la cryolithe fondue (1). Un certain nombre de modifications y ont toutefois été introduites tant pour l'adapter au solvant spécifique choisi (BO_2Li) que pour rendre les expériences plus commodes.

Nous passerons en revue les différents problèmes qui se sont présentés à nous au cours de la période de mise au point.

Couple et protège-couple. — Le problème essentiel de la cryoscopie à haute température est la prise correcte et précise des températures. Le seul instrument qui convient à cet effet à 840° C est le couple Pt-Pt 10 o/o Rh.

Le platine n'étant pas attaqué par les borates on peut en principe employer un couple nu, en introduisant sa soudure directement dans le bain. Cette manière de procéder presque universellement adoptée par les chercheurs a l'avantage d'assurer le meilleur couplage possible entre l'instrument de mesure et le fluide. L'inertie des échanges thermiques est réduite au minimum, et, la réponse du dispositif étant rapide, les courbes de refroidissement présentent une cassure nette au début du palier de solidification.

Malheureusement, cette méthode applicable parfaitement aux études thermiques classiques se révèle insuffisante en cryoscopie où l'on recherche à la fois sensibilité et précision.

Tout d'abord, la soudure du couple ne peut être introduite qu'au voisinage immédiat de la surface du bain (3-5 mm. dans la pratique). Une immersion plus profonde produit en effet fatalement des courts-circuits entre les deux fils du couple, les lignes de courant se fermant à travers le bain conducteur. Or, c'est précisément au voisinage de la surface libre que le gradient de température est le plus important dans la masse fluide dont l'agitation convenable est difficilement compatible avec le maintien rigoureux de la soudure du couple à la même hauteur. On ne peut songer à mesurer à 1/10° près la tem-

pérature de solidification d'un bain porté à 800°-900° au voisinage d'une atmosphère où la température décroît très rapidement. D'autre part, tout déplacement en profondeur du couple, très flexible à cette température, produit inévitablement des erreurs qui peuvent dépasser plusieurs degrés (22).

Si à ces inconvénients nous ajoutons la possibilité de fuite des courants de chauffage du four à travers le revêtement céramique et qui peuvent se refermer par le couple ainsi que les effets de pile dus à la chaîne électromotrice : couple-bain-creuset, nous voyons qu'un couple nu est incompatible avec la grande précision de mesure recherchée. Il ne faut pas non plus perdre de vue l'importance que revêt la *fidélité* du couple. Or, les caractéristiques de celui-ci sont irrémédiablement modifiées par tout accident mécanique : étirement, cassure, etc., difficiles à éviter pour un instrument fragile et non protégé.

En résumé, pour que les mesures soient correctes, nous avons reconnu que le couple doit :

1° avoir une profondeur d'immersion suffisante,

2° être isolé électriquement du bain,

3° être protégé contre les accidents mécaniques.

Enfin :

4° l'ensemble de l'instrument de mesure doit avoir une inertie thermique réduite.

Nous voyons que les trois premières conditions tendent à nous imposer un couple protégé par une gaine convenable. Comme toutefois celle-ci introduit un retard thermique, certains chercheurs se sont efforcés à trouver une solution mixte (32). Ils font jouer à la gaine protectrice le rôle d'un des éléments du couple (celui-ci est constitué en définitive par un fil en alliage de Pt isolé par un tube en porcelaine et chemisé extérieurement par un tube en platine pur. Le tube et le fil sont soudés à la partie inférieure. L'ensemble rigide, servant à la fois de couple à immersion profonde et d'agitateur, convient bien aux bains visqueux).

Cette solution séduisante présente cependant des désavantages d'ordre pratique. L'industrie ne livrant pas des tubes en platine pur spécial pour couples, l'emploi d'un tel élément est fort coûteux, d'autant plus qu'il doit être remplacé fréquemment dès que sa fidélité n'est plus satisfaisante.

Nous préférons, avec M. Rolin, recourir à des couples standard dits « interchangeables » livrés par l'industrie avec un certificat d'étalonnage au point de fusion de l'or.

Les couples utilisés ont 0,5 mm. de diamètre, leur longueur est de 1 m. La f. é. m. au point de fusion de l'or est garantie constante à mieux de 40 μV près.

Les deux fils du couple sont isolés par des perles bifilaires en alumine

frittée. La partie plongeant dans le bain est chemisée par une gaine en platine de 0,2 mm. d'épaisseur.

L'ensemble du protège-couple est représenté monté et démonté sur la figure 3.

Le couple isolé passe dans un canal percé dans une barre en nickel épais. La gaine inférieure en platine comporte une collerette d'arrêt;

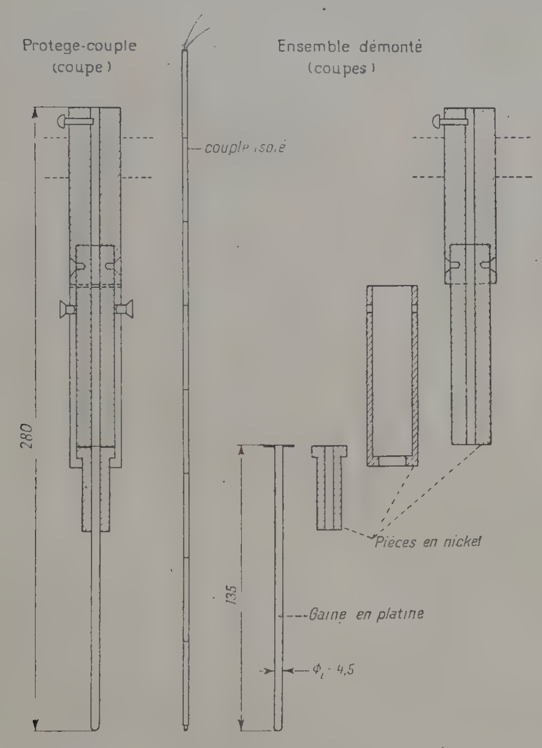


Fig. 3. — Dispositif de prise de température.

elle est maintenue fortement en position par un système composé de cylindre, piston et tube de guidage également en nickel; deux vis de pression assurent le blocage et permettent un démontage rapide du couple.

On a soin de placer un peu de poudre d'alumine calcinée au fond de la gaine en platine pour assurer l'isolement électrique complet du couple, faute de quoi le plus léger contact entre la soudure et la paroi provoque des variations désordonnées de la f. é. m.

Une vis de pression maintient le couple en position dans le canal et empêche tout mouvement de glissement ou de rotation dans la partie chaude la plus fragile.

Le vase cryoscopique. — Il est constitué en principe par un creuset de forme convenable, destiné à être placé à l'intérieur d'un four électrique.

Nous avons essayé d'abord un creuset en graphite. Ce genre de creuset, économique et qui a fait ses preuves en cryoscopie dans la cryolithe fondue s'est révélé ici entièrement inapplicable.

Contrairement à la cryolithe, facilement démoulable, le métaborate de lithium adhère fortement au graphite. Lors du réchauffage du creuset avec sa charge solidifiée, les forces d'expansion font éclater régulièrement celui-ci bien avant la fusion du produit. L'usure du creuset est rapide et ses parois s'effritent. On peut craindre les réductions des bains par le carbone.

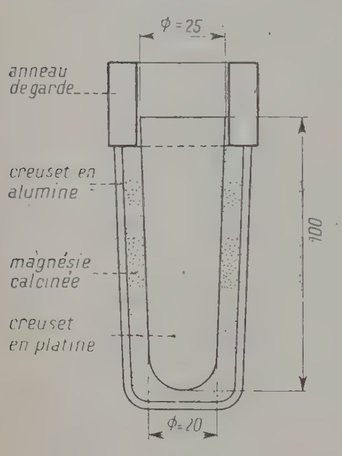


Fig. 4. — Coupe du vase cryoscopique.

D'autre part, à cause de la très faible densité du BO_2Li déshydraté, il est impossible d'introduire sans pertes la totalité de la charge pesée au préalable. La fusion doit se faire en ajoutant progressivement le produit et l'on ne pourrait connaître le poids de la charge que par pesée brute, une fois le creuset refroidi. Or, d'une part, le poids propre du creuset évolue par suite de sa combustion et d'autre part, son réchauffage est, nous l'avons vu, impossible.

Dans ces conditions, la seule solution est l'emploi d'un creuset en *platine* dont l'inconvénient majeur est d'être assez coûteux et fragile. La grande profondeur d'immersion du couple nécessite en effet, ici, l'emploi d'un creuset de forme spéciale, très surélevé, donc de capacité relativement importante. Après plusieurs essais nous avons finalement adopté un creuset dont les cotes sont indiquées sur la figure 4.

Nous insistons sur la nécessité d'adopter une épaisseur de paroi suffisante (0,15 mm. dans notre cas) et un fond renforcé et arrondi, le seul qui résiste suffisamment aux conditions difficiles du travail. Les réchauffages et les refroidissements multiples provoquent une détérioration lente du creuset : le métal recristallise, devient plus cassant et, d'autre part, des trous minuscules apparaissent au fond en provoquant des fuites du solvant. Ce phénomène de « trous d'épingle » (« pinholes ») a été également signalé, sans commentaires par King, Torgeson et Cook (27).

Nous croyons que ces trous prennent naissance par suite de l'exten-

sion de la paroi métallique soumise périodiquement à des forces d'expansion considérables, lors de la cristallisation du borate.

Toujours est-il que pratiquement toutes les quatre ou cinq expériences cryoscopiques (30 points de fusion environ) le creuset doit subir une révision complète. Le travail de martelage améliore la structure du métal et fait disparaître les piqûres mais produit nécessairement des variations dans la capacité du creuset. Comme dans nos expériences, c'est la profondeur du bain qui est primordiale, on cherchera à maintenir le niveau constant (à quelques millimètres près) quitte à travailler sur des poids de solvant variables d'une série d'expériences à l'autre.

Le creuset en platine est placé dans un creuset spécial en alumine frittée, l'espace entre les deux parois étant rempli de magnésie calcinée pure. Un anneau de garde en céramique surélève encore la paroi du creuset extérieur. Il a pour but d'assurer une meilleure répartition de température dans les parties supérieures du creuset en platine, en réduisant l'effet d'ailette de celui-ci et en même temps, il permet un démontage plus aisé de l'ensemble du vase cryoscopique.

Le four (fig. 5). — Le four employé ici est analogue à celui de M. Rolin. Nous avons introduit cependant certaines modifications, en particulier pour faciliter le changement rapide du corps chauffant.

Celui-ci est constitué par un manchon cylindrique comportant

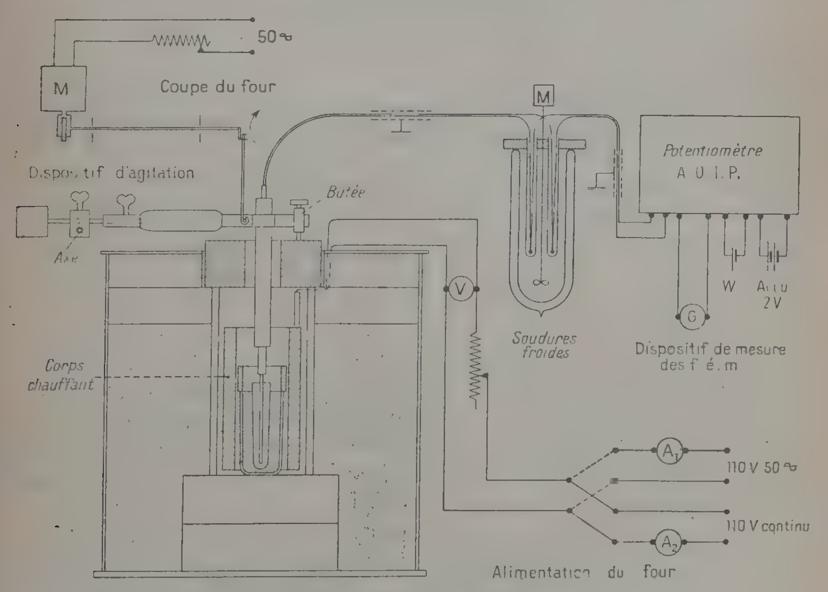


Fig. 5. — Schéma d'ensemble de l'installation cryoscopique.

20 rainures verticales. Une résistance boudinée en Kanthal est placée dans ces conduits disposés régulièrement sur le pourtour du manchon. L'ensemble *amovible* est glissé dans une chemise en coralun reposant sur un socle en briques réfractaires ; elle est calorifugée extérieurement par une couche épaisse de terre d'infusoires contenue dans une enveloppe en tôle et surmontée d'une couche de briques poreuses. Un bouchon épais formé de deux parties hémicylindriques en ciment réfractaire et muni d'un trou d'accès constitue la garniture supérieure du four.

Le four peut être alimenté à volonté en courant alternatif 110 V ou continu 110 V ce dernier pouvant être réglé au 1/10 d'ampère au moyen d'un ampèremètre précis (A_2). La puissance du four est de 1 kW environ.

Dispositif d'agitation. — Une agitation correcte est indispensable pour uniformiser la température au sein de la masse soumise au refroidissement. En absence d'agitation le couple protégé ne prendrait qu'une température moyenne correspondant aux températures régnant aux différentes hauteurs du creuset. L'expérience nous a montré que dans ce cas le palier de solidification est à peine perceptible.

On a le choix entre l'agitation mécanique et l'agitation par air. Or, comme nous le verrons plus loin (chap. V), il est peu souhaitable d'introduire des gaz dans le borate en fusion (rochage). L'agitation mécanique peut se faire au moyen d'un agitateur séparé. Dans notre cas, il est tout à fait indiqué de nous servir du protège-couple lui-même, suffisamment rigide.

M. Rolin préconise exclusivement l'agitation à la main. Cette manière de procéder, outre que fastidieuse, rend difficile un relevé simultané correct des indications des instruments de mesure. Personnellement nous avons préféré une agitation automatique (fig. 5). La partie supérieure du protège-couple est fixée à un bras pivotant autour d'un axe horizontal réglable. L'ensemble équilibré par un contrepoids et entraîné par l'intermédiaire d'un système bielle-manivelle est attaqué par un petit moteur électrique universel de 1/20 CV. Un système de vis permet de désolidariser le dispositif pour sortir le couple du four. Une partie du balancier entourée d'amiante sert alors de poignée isolante calorifugée.

Une butée d'arrêt à vis réglable venant au contact du couvercle du four assure une profondeur maxima d'immersion du couple dans le bain rigoureusement constante lors de toutes les expériences et empêche le percement par choc du creuset en platine très malléable à la température d'utilisation.

Dispositif de mesure. — La f. é. m. du couple est équilibrée au moyen d'un potentiomètre AOIP de haute précision, taré par un élément Weston et utilisant des accumulateurs de 2 V.

Les extrémités des fils du couple sont soudées à des conducteurs en cuivre. Les soudures froides ainsi constituées sont placées dans des tubes remplis d'huile qui plongent dans un mélange d'eau et de glace contenu dans un vase de Dewar et brassé par un agitateur électrique. On assure ainsi une constance de 0° C à mieux que 1/20° près. Un thermomètre placé à demeure permet une vérification rapide de cette température. Les fils du couple et des connexions sont isolés et blindés, le blindage étant réuni à la terre.

Nous employons systématiquement la méthode d'élongation en nous servant d'un galvanomètre AOIP mural avec échelle à 2 m. Son retour à zéro est excellent et sa sensibilité constante sur toute l'étendue de l'échelle utilisée.

Remarquons que certains auteurs, dont M. Rolin, préconisent l'emploi de la méthode de zéro, la seule théoriquement irréprochable. Cette méthode nécessite l'usage d'un potentiomètre spécial, du genre MECI à réglage continu. En pratique, nous avons reconnu que les deux méthodes sont équivalentes. D'ailleurs, la sensibilité de la méthode de zéro n'est plus suffisante aux faibles molarités, même pour un corps à constante cryoscopique élevée comme la cryolithe (K=41.).

CHAPITRE V

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. VÉRIFICATION DES PROPRIÉTÉS DU SOLVANT

La méthode cryoscopique adoptée consiste en la mesure successive des points de fusion du solvant pur et des solutions préparées à l'avance par pesée et soumises à des conditions de refroidissement aussi semblables que possible. Pratiquement, nous opérons de la manière suivante :

I. — Fusion préalable.

Dans un petit four électrique auxiliaire on prépare la charge de borate en fondant dans le creuset de platine du BO_2Li déshydraté, préparé comme il a été dit au chapitre III. Pour ajouter de nouvelles portions, le creuset est sorti du four et placé de façon à éviter son refroidissement brusque. Le métaborate de lithium fondu absorbe en effet une certaine quantité de gaz qui lors de la solidification produisent un phénomène de rochage énergique (29) ; si l'on ne prend pas certaines précautions tout le contenu du creuset s'extravase.

Lorsqu'on juge que le liquide atteint un niveau suffisant on coupe

le courant et laisse la charge se refroidir lentement dans le four jusqu'à cristallisation *totale en profondeur* de la masse liquide.

Il faut éviter de manipuler le creuset rempli de borate liquide et dont uniquement la couche supérieure s'est solidifiée. Les gaz qui se libèrent alors brusquement du fait d'un refroidissement trop rapide créent une suppression importante à l'intérieur du creuset et peuvent chasser violemment le bouchon superficiel et le reste du liquide quelquefois à plusieurs mètres de hauteur, non sans danger pour l'opérateur.

Une fois la charge refroidie, on nettoie extérieurement le creuset (pour enlever les traces de borate qui adhèrent à la paroi), puis l'ensemble est porté sur une balance. Connaissant le poids propre du creuset on déduit celui du solvant qui va être soumis à l'expérience.

II. — Cryoscopie proprement dite.

Le creuset avec la charge est placé dans son enveloppe en alumine frittée ; on bourre l'intervalle avec de la magnésie. L'ensemble est descendu dans le four d'expérience. Celui-ci est allumé et on règle son ampérage à 10 A. La mise en régime et la fusion de la charge demandent 2 heures environ. Lorsqu'il n'y a plus de solide dans le creuset on introduit le protège-couple dans le bain et on réduit l'ampérage à 4 A environ. Quand la température du bain atteint 860°, on met en marche l'agitation et on surveille la baisse de température qui doit être parfaitement régulière et de 2°/minute environ.

A l'approche de 840° on procède à l'inoculation de quelques cristaux de borate pour éviter tout risque de surfusion accidentelle.

Le potentiomètre est alors bloqué sur la valeur fixe de 7 760 μV et on relève par points la courbe de solidification du solvant pur en notant de 30 secondes en 30 secondes les positions du spot sur l'échelle du galvanomètre.

Lorsque la durée du palier atteint 4 minutes, on vérifie (en faisant varier de 20 μV la f. é. m. du potentiomètre) que la sensibilité du système de mesure n'a pas varié puis on arrête l'agitation et ramène l'ampérage à 10 A, pour refondre le contenu du creuset.

Quand le bain est de nouveau fluide on retire le protège-couple et on introduit dans le solvant la quantité pesée du corps à cryoscoper, en guidant sa descente vers le creuset au moyen d'un tube en verre difficilement fusible. On replace le protège-couple, ramène le courant à 4 A et relève comme plus haut la nouvelle courbe de solidification (déprimée par rapport à la précédente) en ayant soin de maintenir le potentiomètre sur la même valeur de 7 760 μV.

On refond alors la solution, ajoute une deuxième dose du soluté, reprend la courbe de solidification, etc... 5 à 6 mesures d'abaisse-

ment, faites pour des concentrations croissantes, suffisent généralement pour tracer correctement une courbe cryoscopique.

Après chaque mesure, on s'assure que le tarage du potentiomètre n'a pas varié.

A la fin de l'expérience, le creuset est sorti du four, nettoyé extérieurement et pesé de nouveau. On vérifie ainsi qu'il n'y a pas eu de fuite de solvant (piqûres dans la paroi du creuset) ou d'évaporation de celui-ci par suite d'une montée accidentelle de température.

Réglage de l'appareillage. — L'obtention de belles courbes de solidification et la mesure correcte des abaissements demandent dans la pratique un réglage minutieux de l'appareillage.

1° Tout d'abord la position du creuset dans le four a une influence exceptionnelle sur l'allure des courbes de solidification.

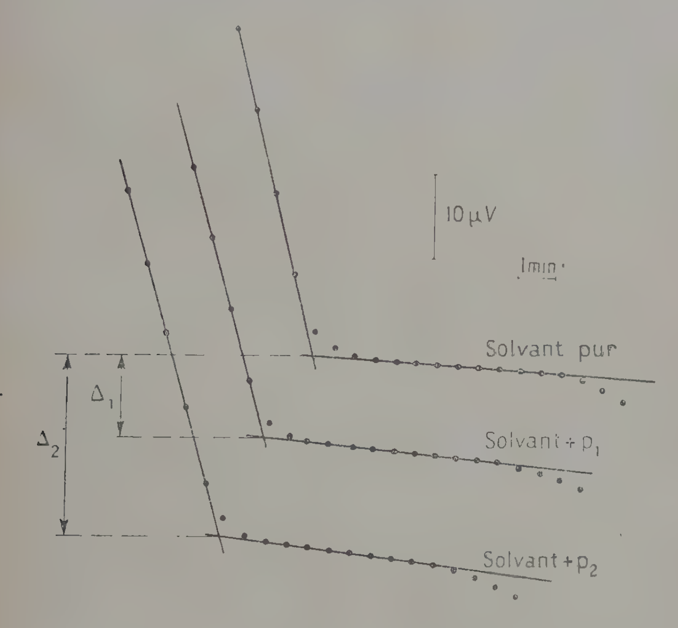


Fig. 6. — Courbes cryoscopiques de solidification.

Lorsque le creuset n'est pas suffisamment enfoncé dans le four, il se produit une solidification autour de la partie supérieure du protège-couple qui soulève ainsi dans son mouvement un bouchon solide ; le niveau de liquide baisse. On trouve alors un palier très incliné et le point de fusion anormalement déprimé. La branche de refroidissement du liquide est sinueuse et la précision de la mesure très médiocre.

Lorsqu'au contraire, le creuset est trop enfoncé dans le four, les germes cristallins fondent au contact de la paroi supérieure, trop chaude, du protège-couple. On aboutit inévitablement à une surfusion en dépit des inoculations répétées.

La position correcte du creuset se trouve entre ces deux limites, elle nécessite un réglage très précis en hauteur. Moyennant quoi on obtient des courbes dont l'allure générale est donnée sur la figure 6.

2° L'évaluation correcte d'un abaissement par la méthode d'élongation nécessite aussi des précautions spéciales.

En effet, contrairement à ce qui se passe dans la méthode de zéro, la résistance propre du couple joue un rôle dans la mesure des f. é. m. On doit veiller à ce que le gradient de température le long des fils du couple soit le même lors de toutes les déterminations des points de fusion successifs.

Ceci s'obtient :

a) en adoptant un même programme de chauffe lors de toutes les prises de courbes de solidification ;

b) en maintenant rigoureusement identique la profondeur d'immersion du couple dans le bain (75 mm. environ, le bout du protège-couple étant maintenu par la vis de réglage à 3 mm. de la paroi du fond du creuset en bas de sa course), ainsi que l'amplitude et la fréquence d'agitation.

Etalonnage du couple. — La fidélité du couple est essentielle pour la pratique correcte de la cryoscopie. M. Rolin a montré que le couple Le Châtelier utilisé à 1 000° garde sa fidélité pour environ 60 déterminations de points de fusion. A 840°, la vie du couple est encore plus longue ; toutefois des accidents mécaniques (modifiant sa résistance) obligent à son remplacement fréquent.

Pour vérifier que la fidélité du couple se maintient et pour raccorder les mesures entre elles après le changement de celui-ci nous avons eu recours à des étalonnages au moyen des bains de NaCl RP. L'opération se fait dans les mêmes conditions que pour la prise de la courbe de solidification du solvant pur (BO_2Li). Elle conduit pour un même couple à des valeurs de point de fusion de NaCl reproductibles à mieux de 1/2 μV près.

Vérification des propriétés du solvant (BO_2Li). — Après nous être assurés de la fidélité du couple utilisé, nous avons procédé à la vérification des propriétés du solvant BO_2Li.

Les résultats de cette étude sont les suivants :

1° Pour un même couple et dans les mêmes conditions expérimentales le point de fusion de divers échantillons de solvant se maintient constant à mieux de 1 μV près. Ceci démontre la constance suffisante de la composition du bain préparé selon la méthode adoptée (chap. III).

2° Le point de fusion absolu du BO_2Li déduit par comparaison avec le point de fusion de NaCl (801°) (33) est : 840° ± 1°, donc en parfait accord avec les résultats de G. Ribaud (28).

3° La reproductibilité *dans le temps* du point de fusion du BO_2Li est excellente. Au cours d'une série d'expériences consécutives pour un même bain le point de fusion se maintient constant à mieux de 1/2 μV près. Cette constatation est d'une importance extrême pour la cryoscopie de précision dans le BO_2Li, elle prouve que le métaborate de lithium fondu est suffisamment stable et qu'il n'y a pas départ, par évaporation, d'un des constituants, B_2O_3 ou Li_2O, du moins tant qu'on ne dépasse pas 900° C.

4° La volatilité du solvant est très faible.

La charge de 80 g. de BO_2Li chauffée pendant plus de 6 heures dans notre creuset aux environs de 860° n'accuse en moyenne qu'une perte inférieure à 0,5 g.

Ces deux derniers résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Sanford, Cole et Nelson Taylor (21) pour le métaborate de sodium. La vapeur de BO_2Na a la même constitution que le liquide générateur et la tension de vapeur de ce corps aux environs du point de fusion est très faible : $\sim 4,18 \times 10^{-8}$ mm. Hg.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VI

CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DU BO_2Li FONDU
PRÉCISION DE LA MÉTHODE

Le calcul *a priori* de la constante cryoscopique du BO_2Li par la formule de Van't Hoff est impossible car on ne connaît pas la chaleur de fusion de ce borate. Nous avons déterminé cette constante par voie expérimentale, par la cryoscopie des chlorures. Ces corps étant des électrolytes, totalement dissociés (dans l'eau dès la température ordinaire) on connaît ainsi à l'avance le nombre d'ions qu'ils sont susceptibles de donner en solution. Pour varier le nombre et la nature de ceux-ci nous avons choisi la série de trois chlorures : LiCl, NaCl, $BaCl_2$.

Les chlorures employés furent des chlorures purs fabriqués par Rhône-Poulenc, débarrassés de leur eau de cristallisation par fusion dans un creuset en platine. LiCl très hygroscopique demande à être maintenu en étuve entre les manipulations successives. Les chlorures

sont extrêmement solubles dans le BO_2Li fondu. Ils se dissolvent sans donner lieu à aucun dégagement gazeux.

Le tableau I rassemble les résultats de cette étude.

TABLEAU I

	P	p	p_{1000}	$10^2\, m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
LiCl ($M = 42,4$)	86,1	0,080	0,93	2,19	17	0,33	15
	»	0,160	1,86	4,35	35	0,68	15
	»	0,240	2,78	6,57	48	0,93	14
	»	0,490	5,70	13,43	86	1,16	12
NaCl ($M = 58,5$)	65,0	0,059	0,91	1,55	24	0,46	30
	»	0,225	3,12	5,33	86	1,66	31
	»	0,410	6,33	10,80	180	3,49	32
	»	0,580	8,93	16,50	253	4,91	30
	»	0,854	13,10	22,40	340	6,58	30
$BaCl_2$ ($M = 208$)	79,4	0,200	2,52	1,21	29	0,56	46
	»	0,400	5,04	2,42	54	1,05	43
	»	0.600	7,56	3,63	82	1,58	43,5
	»	0,800	10,08	4,84	111	2,14	44
	»	1,000	12,60	6,05	133	2,58	43

NOTATIONS EMPLOYÉES. — Définissons les notations dont nous ferons un usage systématique au cours de ce travail.

a) *Mesure d'un abaissement de température.* — La courbe d'étalonnage du couple peut être assimilée à une droite dans un intervalle de température restreint. Ainsi au voisinage de 840°, les variations sont linéaires et correspondent à :

$$11\ \mu V/1°\ C\ (34).$$

Dès lors soient :

Δ' mm. l'abaissement lu sur l'échelle du galvanomètre,

x mm. le déplacement du spot lorsqu'on fait varier de 20 μV la f. é. m. du potentiomètre,

Δt l'abaissement en °C,

on aura donc :

$$\Delta t\ °C = \frac{\Delta'}{11} \cdot \frac{20}{x}.$$

Nous avons vérifié que les indications du galvanomètre sont parfaitement linéaires et sur toute l'étendue de l'échelle considérée :

$$x = 94\ \text{mm}.$$

b) *Molarités.* — On désignera par :
P la masse en grammes de BO_2Li soumise à l'expérience,
p la masse en grammes du corps dissous,
$p_{1\,000} = \frac{p \times 1\,000}{P}$ la masse du corps dissous contenue dans 1 000 g. de solvant,
M la masse molaire du corps dissous,
$m = \frac{p_{1\,000}}{M}$: molarité = nombre de moles/1 000 g. de solvant.
Dès lors l'abaissement molaire s'écrit :

$$\frac{\Delta t}{m} = \frac{\Delta'}{11} \cdot \frac{20}{94} \cdot \frac{PM}{p \times 1\,000},$$

c'est la formule fondamentale.

Pour les trois chlorures étudiés, les courbes d'abaissements molaires en fonction de m, tracées d'après les données au tableau I, sont représentées sur la figure 7.

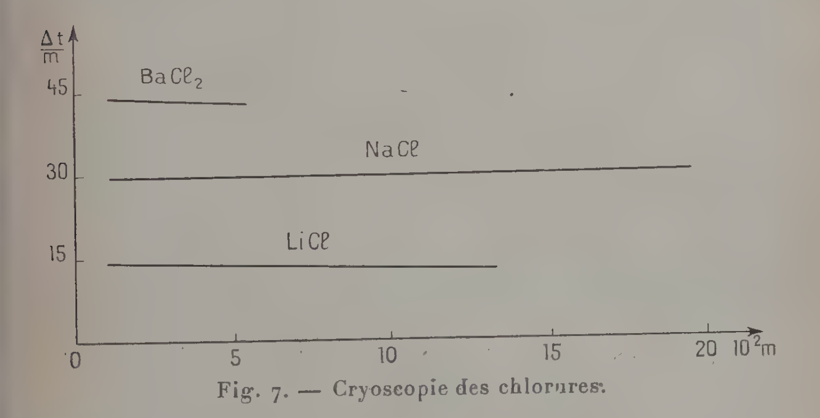


Fig. 7. — Cryoscopie des chlorures.

Nous voyons qu'il s'agit de droites, sensiblement horizontales, qui donnent pour abaissements molaires limites respectivement les valeurs :

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,\text{LiCl}} = 15 = 1 \times 15,$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,\text{NaCl}} = 30 = 2 \times 15,$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,\text{BaCl}_2} = 45 = 3 \times 15.$$

L'interprétation de ces résultats est la suivante :

Les nombres 1, 2, 3 correspondent aux nombres d'ions des chlo-

rures, totalement ionisés, l'ion Li^+ du chlorure de lithium ne comptant pas.

Nous vérifions ainsi les propriétés suivantes du solvant :

1) La loi de Raoult s'applique au BO_2Li fondu.

2) Le théorème de Stortenbeker s'applique aussi, car l'ion Li^+ ne compte pas et l'on doit considérer LiCl comme dissocié (électrolyte).

3) Dans le solvant fondu, il existe donc aussi des ions Li^+ et le métaborate de lithium doit être lui-même considéré comme dissocié suivant l'équilibre :

$$BO_2Li \rightleftarrows BO_2^- + Li^+.$$

BO_2Li est donc bien un sel de lithium.

4) La constante cryoscopique du BO_2Li fondu est par suite :

$$K = 15.$$

Précision de la méthode. — L'erreur relative sur $\frac{\Delta t}{m}$ est :

$$\frac{\Delta\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\frac{\Delta t}{m}} = \frac{\Delta\Delta'}{\Delta'} + \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta M}{M}.$$

L'abaissement Δ' peut être déterminé à 1 mm. près :

$$\frac{\Delta\Delta'}{\Delta'} = \frac{1}{\Delta'}.$$

La mesure de la sensibilité conduit à un déplacement du spot $x = 94$ mm. mesurable aussi à mieux de 1 mm. près :

$$\frac{\Delta x}{x} \sim \frac{1}{100}.$$

La charge P du solvant est connue et peut être maintenue constante à mieux de 0,1 g. près; comme P varie de 80 à 100 g. l'erreur $\frac{\Delta P}{P} \sim \frac{1}{800}$ à $\frac{1}{1\,000}$ peut être négligée.

Les poids p du corps dissous sont pesés à mieux de 0,5 mg. près, dans le cas le plus défavorable où $p = 0{,}050$ g. on aura donc :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{100}.$$

Les masses molaires M peuvent être considérées comme exactes :

$$\frac{\Delta M}{M} \sim 0.$$

Dès lors, la précision avec laquelle sont connus les abaissements est telle que :

$$\frac{\Delta\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\frac{\Delta t}{m}} = \frac{1}{\Delta'} + \frac{2}{100}.$$

Posons $\frac{\Delta t}{m} = \eta$, variable suivant les molarités m. Or, nous verrons que presque dans tous les cas les cryoscopies dans BO_2Li fondu conduisent à des droites sensiblement horizontales ; on aura donc suivant le nombre n de particules : $\eta \sim n\text{K}$.

Evaluons alors la dispersion $\Delta\eta$ des points par rapport à une droite horizontale d'ordonnée $= n\text{K}$.

$$\Delta\eta = n\text{K}\left(\frac{1}{\Delta'} + \frac{2}{100}\right).$$

Δ' est alors supposé relié à la molarité m par la relation :

$$\Delta' = \Delta t \cdot \frac{11 \times 94}{20} = n\text{K}m \cdot \frac{11 \times 94}{20}$$

alors :

$$\Delta\eta = \frac{20}{11 \times 94m} + \frac{2}{100}n\text{K}$$

soit sensiblement :

$$\Delta\eta = \frac{2}{100}\frac{1}{m} + \frac{2}{100}n\text{K}.$$

On voit donc que $\Delta\eta$ est la somme de deux termes : le premier dépend des concentrations, il décroît rapidement à mesure que les molarités augmentent ; le deuxième est constant pour un nombre de particules n déterminé.

Traçons alors les courbes enveloppes d'erreurs pour une série de droites cryoscopiques théoriques horizontales avec $n = 1, 2, \ldots, 6$ (fig. 8).

L'examen de cette figure montre que :

1) pour des corps donnant une particule ($n = 1$) l'extrapolation est très sûre, et, pour des concentrations $m > \frac{2}{100}$, elle permet de définir la constante cryoscopique certainement à mieux d'une unité près :

$$\text{K} = 15 \pm 1 ;$$

2) pour des corps donnant plusieurs particules, il n'y a pas empiètement des régions différentes et cela même pour $n = 6$ lorsqu'on descend à : $m = \frac{1}{200}$.

Il y a donc, théoriquement, séparation complète des courbes, donc

possibilité de compter sans ambiguïté le nombre de particules correspondant.

Nous verrons que l'expérience confirme largement ces prévisions.

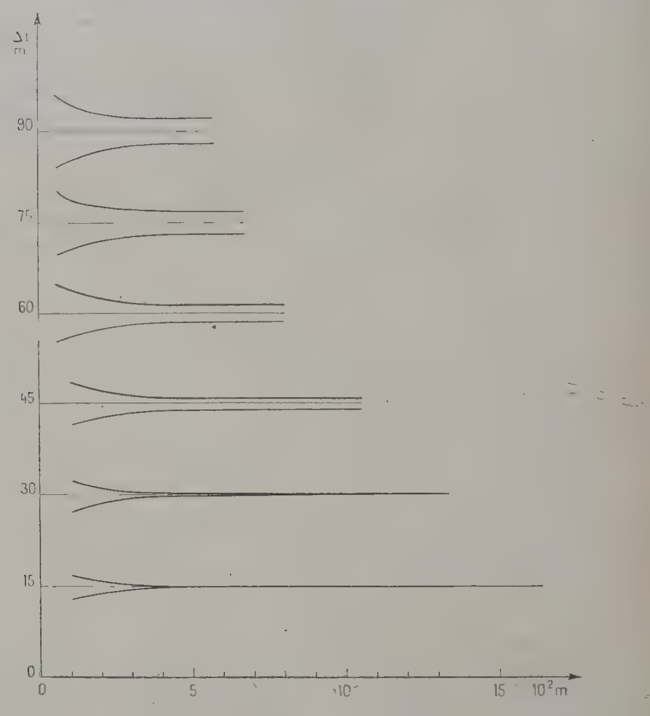


Fig. 8. — Courbes enveloppes d'erreurs pour les cryoscopies dans le métaborate de lithium.

Chaleur de fusion du BO_2Li. — La connaissance de la constante cryoscopique permet maintenant le calcul de la chaleur de fusion du métaborate de lithium. La formule de Van't Hoff donne :

$$L_f = \frac{R}{J} \frac{T^2}{K} \frac{M_1}{1\,000} \qquad \text{(}M_1\text{ masse molaire du solvant)}$$

en prenant :

$$\frac{R}{J} = 2 \qquad T = 840 + 273 = 1\,113 \qquad M = 49{,}76 \qquad K = 15$$

on trouve :

$$L_f = 8{,}25 \text{ Kcal/mole.}$$

A la précision de la méthode K peut être considéré comme connu à moins d'une unité près. On admettra donc pour L_f la valeur :

$$L_f = 8{,}3 \pm 0{,}6 \text{ Kcal/mole.}$$

CHAPITRE VII

CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DU BO_2Li FONDU

La simple application de la loi de Raoult et du théorème de Stortenbeker à la cryoscopie des chlorures nous a permis de conclure à la dissociation du BO_2Li. Celle-ci doit être importante, sinon totale car la concentration en ions Li^+ du solvant suffit à annuler complètement l'action des ions Li^+ du LiCl. Ceci n'est pas en désaccord avec d'autres résultats physicochimiques concernant les métaborates.

Pour le métaborate de sodium, en particulier, la grande entropie de vaporisation indiquerait que c'est un sel fortement ionisé (21).

Le diagramme des borates de lithium a été étudié successivement par G. Ribaud (28) et Mazetti et de Carli (35). Le travail de G. Ribaud est de beaucoup le plus précis. Nous en extrayons la figure 9.

Fig. 9. — Diagramme thermique des borates de lithium (Ribaud).

Le diagramme $Li_2O — B_2O_3$ présente comme nous le voyons deux maxima correspondant au métaborate (B_2O_3, Li_2O), P. F. : 840° et tétraborate ($2B_2O_3$, Li_2O), P. F. : 900°. Le solvant BO_2Li rentrerait ainsi dans la classe des solutions correspondant aux points indifférents.

Or, on sait (36) que la forme d'un sommet d'un diagramme est liée à la dissociation de la solution correspondant au composé défini. Qualitativement on peut dire que plus le sommet est plat (courbure faible), plus cette dissociation est importante. Ce fait mérite d'être approfondi dans le cas du métaborate de lithium car le diagramme donné ultérieurement par Mazetti et de Carli présente pour ce corps un maximum aigu, contrairement aux résultats de G. Ribaud. Or, s'il est difficile de reconnaître la forme exacte de la courbe au voisinage d'un sommet par les procédés peu sensibles d'analyse thermique, il est possible de la préciser davantage par les méthodes cryoscopiques. En effet, en cryoscopie, la recherche d'un abaissement molaire limite

revient à la détermination de la pente de la tangente au départ du diagramme solvant-soluté. Il est donc naturel de chercher à déterminer les tangentes au sommet correspondant à BO_2Li pour le diagramme Li_2O — B_2O_3, ou ce qui revient au même, d'étudier le début des deux diagrammes : BO_2Li — Li_2O, BO_2Li — B_2O_3 en effectuant la cryoscopie des deux oxydes constituants : Li_2O et B_2O_3.

Cryoscopie des oxydes constituants. — B_2O_3 fut obtenu en calcinant dans un creuset en platine l'acide borique cristallisé pur R. P. L'opération est suffisamment prolongée pour permettre le départ de dernières traces d'eau. Le verre B_2O_3 obtenu est parfaitement transparent et incolore.

Li_2O fut préparé suivant la méthode indiquée par de Forcrand (37).

Le carbonate de lithium pur pour analyses est desséché puis dissocié vers 780°-800° dans un courant d'hydrogène pur passant à la vitesse moyenne de 250 cm^3/minute. CO_3Li_2 est contenu dans une nacelle en platine. En opérant sur 15 g. de carbonate le poids théorique correspondant à Li_2O est atteint au bout de 9 heures de chauffe à 790° de moyenne. Le produit obtenu a l'aspect d'une masse vitreuse, incolore et translucide ; elle reste moulée au fond de la nacelle dont elle se détache aisément.

La dissolution de ces deux oxydes dans BO_2Li s'effectue sans effervescence ni émission de vapeur.

Si les additions très faibles de Li_2O et B_2O_3 abaissent légèrement le point de fusion du BO_2Li et prouvent que notre solvant correspond bien au sommet du diagramme, le calcul précis des abaissements molaires ne peut se faire qu'à partir des concentrations relativement importantes. Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
B_2O_3 (M=69,64)	90,0	1,500	16,65	23,9	9	0,17	0,7
	»	2,000	22,20	31,9	20	0,39	1.2
	»	3,000	33,30	47,8	47	0,91	1,9
	»	4,000	44,40	63,8	75	1,45	2,3
	»	5,000	55,50	79,7	110	2,13	2,7
	»	6,000	66,60	95,6	178	3,45	3,6
Li_2O (M=29,88)	90,2	0,600	6,65	22,2	13	0,25	1,1
	»	1,000	11,10	37,1	35	0,68	1,8
	»	1,500	16,65	55,6	69	1,33	2,4
	»	2,000	22,20	74,2	117	2,26	3,1
	»	2,500	27,75	92,7	177	3,43	3,7
	»	3,000	33,30	111,3	255	4,94	4,4

Les points correspondant aux plus faibles molarités sont des moyennes de nombreuses mesures effectuées.

La figure 10 donne l'allure des courbes cryoscopiques.

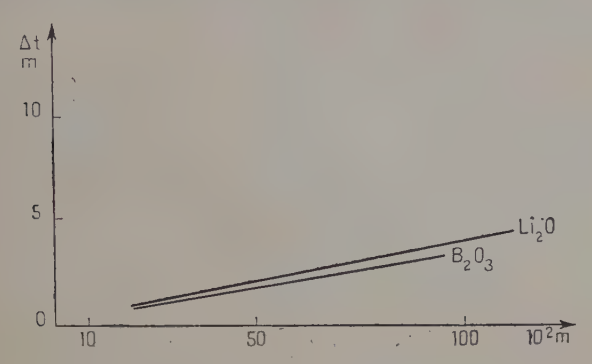


Fig. 10. — Cryoscopie des oxydes constituants.

On voit que les abaissements molaires limites $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,B_2O_3}$ et $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,Li_2O}$ sont nuls. On vérifie ainsi avec précision que les courbes du diagramme thermique Li_2O — B_2O_3 se raccordent tangentiellement au sommet correspondant au métaborate BO_2Li et que ce maximum est bien à tangente horizontale (point indifférent), fig. 11.

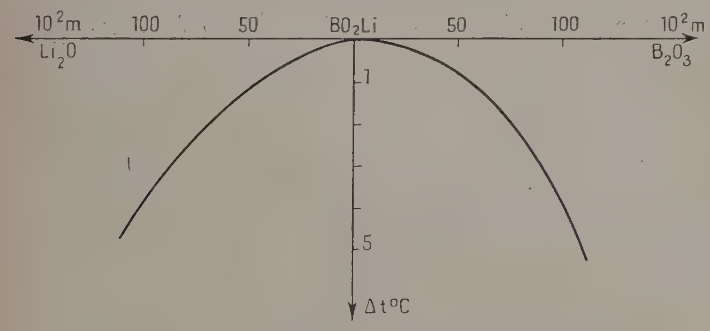


Fig. 11. — Sommet du diagramme thermique correspondant au métaborate de lithium.

Ceci implique que le métaborate est *au moins* dissocié en B_2O_3 et Li_2O. En effet, l'application du théorème de Stortenbeker conduit à admettre l'existence de B_2O_3 et Li_2O (ou de leurs produits de dissociation) dans le solvant fondu. Si ces éléments n'étaient pas présents, les cryoscopies de B_2O_3 et Li_2O auraient conduit à des abaissements

molaires limites finis, *différents de zéro* ; ceci voulant dire que les courbes du diagramme thermique arrivent au maximum avec des pentes *non nulles,* leur intersection donnant lieu à un sommet aigu en forme d'ogive.

Nous devons donc admettre l'équilibre :

$$(B_2O_3, Li_2O) \rightleftarrows B_2O_3 + Li_2O.$$

Mais le métaborate, qu'on peut reproduire par fusion des deux oxydes, est aussi une espèce chimique bien définie BO_2Li qu'on peut considérer comme dérivant de l'acide métaborique BO_2H.

Et, au chapitre VI, nous avons déjà prouvé l'existence d'ions Li^+ dans le métaborate fondu. Ce métaborate est donc un sel de lithium et nous avons pu écrire :

$$BO_2Li \rightleftarrows BO_2^- + Li^+.$$

Pour concilier ces deux points de vue, on peut admettre la dissociation de l'oxyde Li_2O :

$$Li_2O \rightleftarrows 2Li^+ + O^=$$

qui entraîne à son tour celle de l'anion BO_2^- :

$$2BO_2^- \rightleftarrows B_2O_3 + O^=.$$

On écrira donc globalement :

$$2BO_2Li \rightleftarrows B_2O_3 + 2Li^+ + O^=.$$

C'est l'équation fondamentale de dissociation de notre solvant.

Remarquons que la cryoscopie ne fournit pas d'indications sur l'état de B_2O_3, nous l'avons supposé non dissocié, mais on pourrait aussi bien admettre une ionisation plus poussée, intéressant B_2O_3, sans rien changer aux résultats.

De toute manière Li_2O doit être considéré comme dissocié en ses éléments, et, en plus de Li^+, des ions $O^=$ existent dans le solvant fondu.

Remarque. — Notre raisonnement relatif à la dissociation du BO_2Li est susceptible d'une généralisation. En particulier, il reste applicable *mutatis mutandis* à d'autres solvants oxygénés tels que, par exemple, les silicates, aluminates, etc... Si la cryoscopie dans ces solvants, pas toujours possible à l'heure actuelle (points de fusion trop élevés), montre :

1° que l'on a bien affaire à un point indifférent,

2° que l'ion métallique ne compte pas, on pourra conclure que dans le solvant *fondu* il existe des ions $O^=$ provenant de la dissociation de l'anion oxygéné.

Exemple :

$$SiO_3^{=} \rightleftarrows SiO_2 + O^{=}$$
$$2AlO_2^{-} \rightleftarrows Al_2O_3 + O^{=}.$$

Nous avons en somme ici un moyen direct pour vérifier sous un autre aspect l'hypothèse émise par L. Andrieux (20) et exploitée par ses élèves (38, 39) suivant laquelle tout sel oxygéné fondu peut être regardé au point de vue électrolytique comme la dissolution d'un oxyde métallique dissocié dans un anhydride servant de diélectrique ionisant.

CHAPITRE VIII

CRYOSCOPIE DES OXYDES

Après avoir étudié les deux oxydes particuliers B_2O_3 et Li_2O, nous avons effectué la cryoscopie d'autres oxydes métalliques.

Nous avons choisi les oxydes :

$$NiO, TiO_2, GlO, MgO, Al_2O_3, Co_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3.$$

Les substances utilisées furent des oxydes purs fabriqués par Rhône-Poulenc. MgO et Co_2O_3 furent des produits de qualité R. P.

Ils furent tous (sauf Co_2O_3) calcinés avant l'expérience pour les

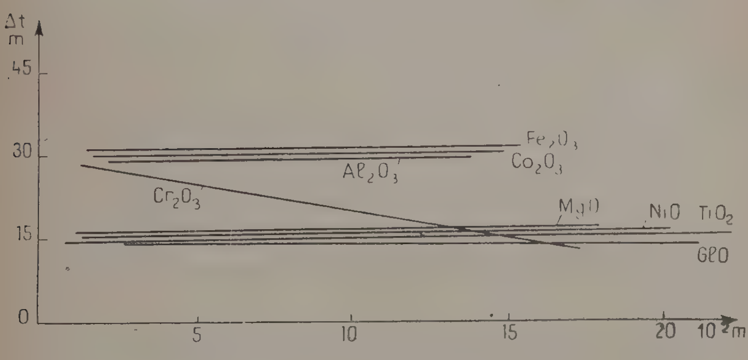


Fig. 12. — Cryoscopie des oxydes.

débarrasser de dernières traces d'humidité : leur dissolution est très rapide et se fait sans émission de vapeur quelconque.

Toutefois, Co_2O_3 donne lieu à la production de mousse au moment de la dissolution, due sans doute à une transformation partielle de

Co_2O_3 en Co_3O_4 ; une fois dissous l'oxyde est stable comme le montre le résultat cryoscopique.

Les tableaux III, IV et V résument des données de l'expérience. La figure 12 donne les courbes cryoscopiques correspondantes.

On constate (Cr_2O_3 mis à part) que tous les oxydes étudiés donnent des droites sensiblement horizontales. Ceci prouve que nous avons bien atteint le domaine de dilution suffisante où la loi de Raoult est parfaitement applicable.

L'inclinaison de la courbe relative à Cr_2O_3 semble être due à un défaut de solubilité (40), pour de fortes concentrations on retrouve en effet un dépôt d'oxyde au fond du creuset.

Dans tous les cas les abaissements molaires limites correspondent au nombre *d'atomes métalliques* de l'oxyde dissous. Le fait qu'on n'observe pas d'abaissements supérieurs semble confirmer l'existence d'ions $O^{=}$ dans le solvant fondu : en effet, les ions $O^{=}$ provenant d'une ionisation éventuelle de l'oxyde dissous doivent être masqués, s'ils existent, par les ions $O^{=}$ libres du solvant en accord avec le théorème de Stortenbeker.

TABLEAU III

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ′	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
NiO (M=74,69)	74,1	0,100	1,35	1,81	13	0,25	14
	»	0,300	4,05	5,43	40	0,77	14
	»	0,600	8,10	10,86	80	1,54	14
	»	0,800	10,80	14,50	113	2,19	15
	»	1,400	18,90	25,30	189	3,65	14
TiO_2 (M=79,9)	78,9	0,100	1,27	1,59	12	0,23	15
	»	0,300	3,81	4,77	35	0,68	14
	»	0,600	7,62	9,54	64	1,24	13
	»	1,200	15,24	19,08	143	2,77	14,5
	»	1,800	22,86	28,62	213	4,13	14
GlO (M=25,02)	82,2	0,050	0,61	2,43	19	0,37	15
	»	0,100	1,22	4,86	37	0,72	15
	»	0,200	2,44	9,72	64	1,24	13
	»	0,300	3,66	15,58	101	1,95	12,5
	»	0,400	4,88	19,44	114	2,21	12
MgO (M=40,32)	91,8	0,100	1,09	2,71	22	0,43	16
	»	0,150	1,64	4,06	30	0,58	14
	»	0,300	3,28	8,13	57	1,10	14
	»	0,450	4,92	12,19	89	1,72	14
	»	0,600	6,56	16,26	121	2,34	14

TABLEAU IV

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ′	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
Al_2O_3 (M = 101,94)	88,0	0,200	2,27	2,23	34	0,66	30
	»	0,400	2,54	4,46	68	1,31	30
	»	0,800	5,08	8,92	141	2,73	31
	»	1,000	7,35	11,15	168	3,25	30
	»	1,200	7,62	13,38	202	3,91	30
Co_2O_3 (M = 165,88)	85,3	0,200	2,35	1,42	22	0,43	30
	87,2	0,400	4,59	2,77	44	0,85	31
	»	0,600	6,89	4,15	64	1,23	30
	»	1,200	13,78	8,32	134	2,59	31
	»	1,800	20,67	12,45	189	3,66	29
Fe_2O_3 (M = 159,28)	88,2	0,200	2,27	1,43	24	0,46	32
	»	0,400	4,54	2,86	43	0,83	29
	»	0,600	6,81	4,29	64	1,24	29
	74,7	0,800	10,70	6,72	114	2,21	33
	»	1,600	21,40	13,44	216	4,17	31
	88,2	2,000	22,70	14,40	219	4,24	30

TABLEAU V

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2 m$	Δ′	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
Cr_2O_3 (M = 152,02)	86,5	0,300	3,47	2,28	30	0,58	27
	»	0,600	6,94	4,56	47	0,91	20
	»	0,900	10,41	6,84	74	1,43	21
	»	1,200	13,88	9,12	87	1,68	19
	»	1,800	20,82	13,68	94	1,81	13
	»	2,400	27,76	18,24	104	2,01	11

1° La cryoscopie des oxydes monométalliques NiO, TiO_2, GlO, MgO conduit à l'abaissement molaire limite normal (= 15).

On ne peut rien conclure quant à l'ionisation de ces oxydes : ou bien ils ne sont pas ionisés ou bien ils le sont et l'ion commun $O^{=}$ ne compte pas.

2° La cryoscopie des oxydes bimétalliques Al_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Cr_2O_3 conduit à l'abaissement molaire limite double (= 2 × 15).

Ici, on peut affirmer que ces oxydes *sont ionisés* et ceci *au moins en deux particules.*

Par exemple :

$$Al_2O_3 \rightleftarrows AlO_2^- + AlO^+.$$

Mais les ions oxygénés peuvent à leur tour subir une ionisation plus poussée sans que cela puisse être décelé par la cryoscopie.

CHAPITRE IX

CRYOSCOPIE DES PHOSPHATES

La présence d'ions $O^=$ dans le solvant fondu impose une restriction grave à l'interprétation des résultats concernant l'ionisation des corps oxygénés.

Nous avons déjà reconnu ce fait à l'impossibilité de conclure à la dissociation des oxydes monométalliques : la cryoscopie dans BO_2Li (ou dans tout autre solvant oxygéné renfermant des ions $O^=$) ne permet pas de faire le décompte complet des ions si le corps peut apporter lui-même des ions oxygène.

Ainsi en prenant, par exemple, le silicate de sodium on peut espérer mettre en évidence l'ionisation :

$$SiO_3Na_2 \rightleftarrows SiO_3^= + 2Na^+$$

mais l'on ne saura pas si l'on a affaire en solution à des ions $SiO_3^=$ ou à leurs produits de dissociation suivant le schéma :

$$SiO_3^= \rightleftarrows SiO_2 + O^=$$

l'ion $O^=$ ne pouvant apparaître dans le résultat.

L'étude générale des silicates a d'ailleurs été déjà faite dans la cryolithe fondue par G. Petit (41). Les silicates se comportent simplement en solution comme une juxtaposition de SiO_2 et d'un oxyde ionisé, avec précisément possibilité d'apparition d'ions métasiliciques $SiO_3^=$.

Pour donner un exemple d'application aux sels oxygénés nous avons préféré étudier les *phosphates* dont la cryoscopie en milieu igné n'a pas encore été faite jusqu'ici.

Pour passer en revue les trois classes méta, pyro et ortho, nous avons choisi les trois phosphates :

$$PO_3Na, \quad P_2O_7Na_4, \quad (PO_4)_2Ca_3.$$

Le métaphosphate de sodium PO_3Na fut préparé en calcinant dans un creuset en platine le phosphate monosodique pur cristallisé $PO_4NaH_2, 2H_2O$ fourni par Rhône-Poulenc. Le produit vitreux obtenu est parfaitement limpide et incolore.

Le pyrophosphate de sodium $P_2O_7Na_4$ fut préparé en calcinant dans un creuset en platine le phosphate disodique pur, cristallisé R. P. : PO_4Na_2H, $12H_2O$ jusqu'à transformation complète et fusion du produit.

L'orthophosphate tricalcique $(PO_4)_2Ca_3$ fut le produit précipité pur fourni par Rhône-Poulenc, que nous avons recalciné avant usage.

La dissolution de ces trois produits est parfaite et instantanée, elle ne donne lieu à aucune effervescence ni émission de vapeur. Les résultats des expériences sont rassemblés dans le tableau VI. Les premiers termes sont des moyennes de nombreuses mesures effectuées. La figure 13 donne les courbes cryoscopiques correspondantes.

TABLEAU VI

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ'	$\Delta t \cdot C$	$\frac{\Delta t}{m}$
O_3Na (M = 101,98)	95,8	0,150	1,57	1,54	25	0,48	31
	»	0,300	3,14	3,08	45	0,87	28
	»	0,450	4,71	4,62	74	1,43	31
	»	0,600	6,28	6,16	104	2,01	33
	»	0,900	9,42	9,24	156	3,02	33
	»	1,200	12,56	12,32	203	2,94	32
$P_2O_7Na_4$ (M = 266)	96,0	0,150	1,56	0,58	26	0,50	86
	»	0,450	4,68	1,76	80	1,54	87,5
	»	0,750	7,80	2,93	129	2,50	85
	»	1,050	10,92	4,12	176	3,40	83
	»	1,200	12,40	4,52	200	2,87	86
	»	1,350	14,04	5,28	239	4,63	87,5
$(PO_4)_2Ca_3$ (M = 310,20)	96,1	0,200	2,08	0,67	26	0,50	75
	»	0,600	6,24	2,01	82	1,58	79
	»	1,000	10,40	3,35	135	2,61	78
	»	1,400	14,56	4,69	185	3,58	76
	»	1,800	18,72	6,03	230	4,45	74
	»	2,200	22,88	7,37	308	5,95	81

On constate qu'on obtient encore des droites sensiblement horizontales. Les abaissements molaires limites sont :

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,PO_3Na} \sim 30 = (2 \times 15),$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,P_2O_7Na_4} \sim 90 = (6 \times 15),$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0\,(PO_4)_2Ca_3} \sim 75 = (5 \times 15).$$

Pour le méta et l'orthophosphate on peut donc écrire :

$$PO_3Na \rightleftarrows PO_3^- + Na^+$$
$$(PO_4)_2Ca_3 \rightleftarrows 2PO_4^{\equiv} + 3Ca^{++}$$

les ions oxygénés pouvant d'ailleurs être dissociés conformément à la remarque du début.

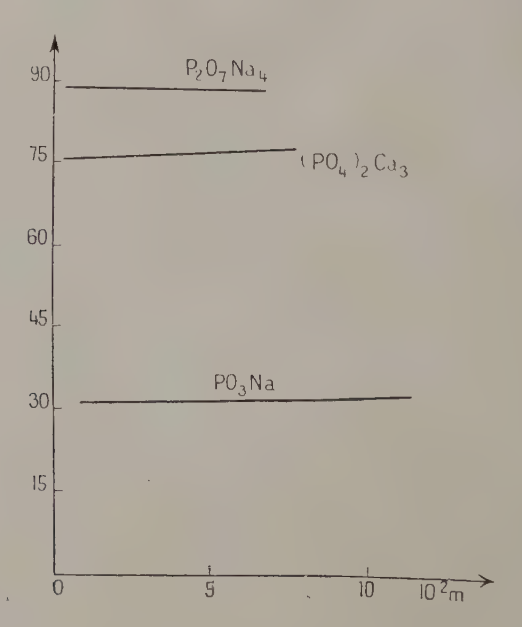


Fig. 13. — Cryoscopie des phosphates.

Le résultat le plus intéressant est obtenu pour le pyrophosphate, il montre qu'on doit nécessairement considérer le radical $(P_2O_7)^{4-}$ comme dissocié en *deux ions monophosphorés*. On aura donc :

$$P_2O_7Na_4 \rightleftarrows (PO_x + PO_y)^{\equiv} + 4Na^+$$

avec $x + y = 7$.

On pourra supposer en particulier la dissociation :

$$(P_2O_7)^{4-} \rightleftarrows PO_3^- + PO_4^{\equiv}.$$

CHAPITRE X

CRYOSCOPIE DES FLUORURES

On connaît les propriétés remarquables des fluorures en tant qu'addition aux bains oxygénés en électrolyse ignée. En abaissant la température des bains et en les rendant plus fluides, les fluorures ont permis l'électrolyse des borates (20), silicates (38) et phosphates (39) dans des conditions particulièrement intéressantes.

Il nous a donc semblé utile d'étudier par la cryoscopie le comportement physico-chimique de toute une série de fluorures dissous dans le métaborate de lithium fondu.

Nous avons choisi les fluorures suivants :

LiF, NaF, KF, CaF_2, SrF_2, BaF_2, GlF_2, MgF_2, PbF_2, ZnF_2, CdF_2, AlF_3.

Produits utilisés. — *LiF* fut préparé en traitant le carbonate de lithium pur par de l'acide fluorhydrique pur R. P. en excès. Le produit de la réaction est évaporé à sec puis fondu avant l'expérience dans une capsule en platine.

NaF fut le produit pur R. P. calciné avant l'expérience.

KF, CaF_2, SrF_2, *BaF* furent les produits purs livrés par Rhône-Poulenc, ils ont été tous calcinés avant l'usage. Le fluorure de potassium très hygroscopique, doit être maintenu en étuve entre les manipulations.

GlF_2 fut préparé par la méthode de Lebeau (42) suivie par Venturello (43) et Novosselova et Levina (44).

La glucine pure GlO traitée par de l'acide fluorhydrique R. P. en excès donne par concentration un liquide sirupeux, qui par chauffage ultérieur se transforme en une masse blanche spongieuse de l'oxyfluorure de glucinium. Celui-ci est dissous dans l'eau. On ajoute la quantité stœchiométriquement nécessaire de fluorure d'ammonium (R. P.) pour transformer le composé :

$$5GlF_2, 2GlO \text{ en } 2NH_4F, GlF_2.$$

On concentre la solution jusqu'à l'obtention du sel double qui cristallise en belles aiguilles transparentes et incolores. Celles-ci sont lavées à l'alcool dilué, séchées puis parfaitement déshydratées sur P_2O_5 sous vide. Après pulvérisation le fluorure double est chauffé au rouge dans un courant d'azote ; FNH_4 se sublime et il reste le résidu de GlF_2 sous forme d'une masse blanche, fragile et fortement hygroscopique, à conserver en tube scellé. Toutes ces opérations se font dans des récipients en platine.

MgF_2 fut préparé par double décomposition entre SO_4Mg pur R. P. et FNH_4 pur R. P. dans l'eau à l'ébullition. Le précipité gélatineux est filtré, parfaitement lavé à l'eau chaude et séché 3 jours vers 105° (45).

PbF_2 fut le produit pur fabriqué par Rhône-Poulenc. Nous l'avons fondu rapidement dans un creuset en platine. Par refroidissement on obtient une masse lourde, jaune brunâtre.

ZnF_2 fut préparé suivant le procédé indiqué par Gallo (46). Il est obtenu par double décomposition entre le fluorure de potassium pur et le sulfate de zinc pur à l'ébullition. Le produit lavé est séché 2 heures à 120° et conservé en ampoule scellée.

CdF_2 fut préparé selon les indications données par Nuka (47). Il est obtenu par double décomposition entre le nitrate de cadmium concentré pur et le fluorure d'ammonium R. P. Le précipité obtenu à l'ébullition est lavé puis séché sous vide sur P_2O_5 et conservé en ampoule scellée.

AlF_3 fut préparé par sublimation selon la méthode mise au point par Fedotieff et Iljinski (48) rapportée par Rolin (1).

Le produit pur, hydraté, livré par Rhône-Poulenc est distillé vers 1 100° dans un creuset en graphite. Les vapeurs se condensent sur un couvercle également en graphite, maintenu vers 900° et donnent une couche de petits cristaux brillants qu'on détache et conserve en ampoule scellée.

Tous ces fluorures sont extrêmement solubles dans BO_2Li fondu. Leur dissolution est instantanée et ne donne lieu à aucune émission de vapeurs discernables. Dans le cas de GlF_2 pour éviter une transformation possible en oxyfluorure, un courant d'azote pur et sec est amené dans le four pendant l'introduction de ce corps dans le bain et maintenu jusqu'à sa dissolution complète.

Les tableaux VII, VIII, IX, X donnent les résultats de ces expériences. Les courbes correspondantes sont tracées sur la figure 14.

On constate que tous les fluorures étudiés donnent des droites horizontales ou légèrement montantes.

Le fluorure de lithium donne l'abaissement normal (= 15). Nous vérifions ainsi de nouveau que le théorème de Stortenbeker s'applique, l'ion Li^+ ne comptant pas.

Les autres fluorures donnent des abaissements qui correspondent au nombre d'atomes contenus dans leur molécule.

Tous les fluorures sont donc entièrement dissociés en leurs ions en solution dans le BO_2Li fondu.

Remarquons que ces cryoscopies ne permettent pas de voir si les ions métalliques des fluorures restent libres en solution. En fait, ils pourraient capter les ions $O^=$ du solvant et passer sous forme d'oxydes ou d'ions oxygénés monométalliques sans que les résultats cryoscopiques en soient modifiés.

TABLEAU VII

	P	p	p_{1000}	$10^2 m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
LiF (M = 25,94)	77,5	0,040	0,52	1,98	15	0,29	15
	»	0,080	1,03	3,96	32	0,62	16
	»	0,120	1,55	5,94	46	0,89	15
	»	0,160	2,06	7,92	59	1,14	14
	»	0,320	4,13	15,84	127	2,46	15,5
	»	0,480	6,19	23,76	195	3,78	16
NaF (M = 42)	81,1	0,070	0,86	2,06	35	0,68	33
	»	0,100	1,23	2,94	51	0,99	34
	»	0,140	1,73	4,12	73	1,41	34
	»	0,170	2,10	5,00	89	1,72	34
	»	0,210	2,59	6,18	118	2,28	37
KF (M = 58)	94,0	0,100	1,06	1,84	30	0,58	32
	»	0,200	2,13	3,68	61	1,18	32
	»	0,400	4,26	7,36	120	2,32	32
	»	0,600	6,39	11,04	168	3,25	30
	»	0,800	8,52	14,72	265	5,13	35

TABLEAU VIII

	P	p	p_{1000}	$10^2 m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
CaF_2 (M = 78,08)	88,2	0,100	1,14	1,46	33	0,64	44
	»	0,200	2,28	2,92	73	1,41	48
	»	0,400	4,56	5,84	151	2,92	50
	»	0,450	5,48	7,03	178	3,44	50
	»	0,500	5,70	7,30	193	3,73	51
SrF_2 (M = 125,63)	89,2	0,200	2,24	1,78	42	0,81	46
	»	0,300	3,37	2,68	64	1,24	46
	»	0,400	4,48	3,56	85	1,64	46
	»	0,500	5,61	4,46	111	2,14	48
	»	0,600	6,72	5,34	127	2,46	46
BaF_2 (M = 175,36)	89,0	0,250	2,81	1,60	39	0,76	47
	»	0,500	5,62	3,20	85	1,64	51
	»	0,750	8,43	4,80	126	2,43	51
	»	0,900	10,10	5,75	154	2,98	52
	»	1,000	11,24	6,40	179	3,46	54

TABLEAU IX

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
GlF_2 (M = 47,02)	103,0	0,100	0,97	2,06	47	0,91	44
	»	0,200	1,94	4,12	96	1,85	45
	»	0,300	2,91	6,18	149	2,88	47
	»	0,400	3,88	8,42	197	3,81	47
	»	0,500	4,85	10,30	236	4,56	45
MgF_2 (M = 62,32)	94,5	0,100	1,06	1,70	39	0,75	44
	»	0,200	2,12	3,40	75	1,45	43
	»	0,300	3,18	5,10	121	2,34	46
	»	0,500	5,30	8,50	193	3.74	44
	»	0,700	7,42	11,90	259	5,02	42
PbF_2 (M = 245,21)	100,0	0,300	3,00	1,22	29	0,56	46
	»	0,600	6,00	2,44	55	1,06	44
	»	0,900	9,00	3,66	88	1,70	46,5
	»	1,500	15,00	6,10	146	2,83	46,5
	»	2,700	27,00	11,00	265	5,13	47

TABLEAU X

	P	p	$p_{1\,000}$	$10^2\,m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
ZnF_2 (M = 103,38)	91,1	0,200	2,20	2,13	48	0,93	44
	»	0,400	4,40	4,26	101	1,95	47
	»	0,600	6,60	6,29	153	2,96	47
	»	0,800	8,80	8,32	189	3,66	44
	»	1,000	11,00	10,45	265	5,13	49
CdF_2 (M = 150,41)	85,0	0,200	2,35	1,56	38	0,73	47
	»	0,600	7,05	4,68	105	2,04	44
	»	1,000	11,75	7,80	180	3,48	45
	»	1,400	16,45	10,92	256	4,96	46
	»	1,800	21,15	14,04	314	6,06	43
AlF_3 (M = 83,97)	103,2	0,100	0,97	1,16	35	0,68	58,5
	»	0,200	1,94	2,32	74	1,43	62
	»	0,300	2,91	3,48	115	2,23	64
	»	0,400	3,88	4,64	156	3,02	65
	»	0,600	5,82	6,96	233	4,52	65
	»	0,800	7,76	9,28	307	5,95	64

Cryoscopie de la cryolithe. — La cryolithe AlF_6Na_3 qui est un fluoaluminate de sodium peut être reproduite également par fusion de AlF_3 et $3NaF$. Il était donc logique d'étudier son comportement en solution dans le BO_2Li :

Le produit utilisé fut la cryolithe naturelle du Groenland de qualité spéciale, très pure.

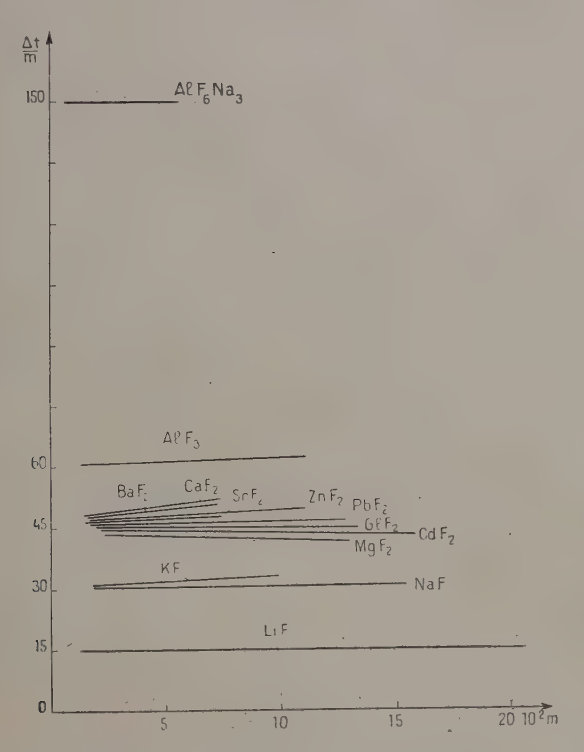


Fig. 14. — Cryoscopie des fluorures.

Sa dissolution, instantanée, est tout à fait comparable à celle des fluorures.

De nombreuses mesures dont les moyennes sont contenues dans le tableau XI nous ont conduit aux abaissements voisins de 150 à quelques unités près. L'abaissement molaire limite (= 10 × 15) correspond donc à 10 particules. La courbe correspondante a été portée sur la figure 14.

En solution très diluée dans BO_2Li, la cryolithe se comporte donc comme la juxtaposition de AlF_3 et $3NaF$ entièrement dissociés, sans qu'on puisse mettre en évidence la formation d'ions complexes AlF_6^{-}.

TABLEAU XI

	P	p	p_{1000}	$10^2\,m$	Δ'	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
AlF_6Na_3 (M = 209,97)	95,0	0,200	2,10	1,00	73	1,41	141
	»	0,300	3,15	1,50	115	2,22	148
	»	0,400	4,20	2,00	161	3,12	156
	»	0,500	5,25	2,50	197	3,79	152
	»	0,600	6,30	3,00	242	4,68	156
	»	0,700	7,35	3,50	269	5,20	149
	»	0,800	8,40	4,00	317	6,13	153

CONCLUSION

L'examen critique des méthodes cryoscopiques à haute température nous a permis de déterminer les conditions générales auxquelles doit satisfaire un solvant igné pour cryoscopie.

En possession de ces résultats nous avons entrepris les recherches afin de trouver un borate susceptible de servir de solvant. Seul le métaborate de lithium BO_2Li s'est révélé pleinement satisfaisant à tous les points de vue : nous l'avons adopté.

La mise au point de l'appareillage expérimental cryoscopique pour ce solvant particulier nous a conduit à un certain nombre de perfectionnements intéressants.

La cryoscopie des chlorures nous a permis de vérifier que la loi de Raoult et le théorème de Stortenbeker s'appliquent à BO_2Li fondu. Nous avons pu déterminer la constante cryoscopique du métaborate de lithium et calculer sa chaleur de fusion.

La cryoscopie des oxydes constituants B_2O_3 et Li_2O conduisant à l'équilibre fondamental :

$$2BO_2Li \rightleftarrows B_2O_3 + 2Li^+ + O^=$$

nous a révélé l'existence d'ions $O^=$ dans le solvant fondu. Une généralisation a été proposée à d'autres solvants oxygénés fondus.

La cryoscopie des oxydes a confirmé cette manière de voir. Elle nous a permis de conclure à la dissociation des oxydes bimétalliques :

$$Al_2O_3,\ Fe_2O_3,\ Co_2O_3,\ Cr_2O_3.$$

La cryoscopie des phosphates nous a montré en particulier la dissociation du radical pyrophosphorique $(P_2O_7)^{4-}$.

La cryoscopie d'une série de fluorures et de la cryolithe naturelle du Groenland a montré que tous ces corps sont entièrement dissociés en leurs ions en solution dans le BO_2Li fondu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. ROLIN. — *Thèse Paris*, 1951.
(2) LOWENHERZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1895, **18**, 71.
(3) LIVINGSTONE, MORGAN, BENSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1168 ; *Z. an. Chem.*, 1907, **55**, 262.
(4) LIVINGSTONE, MORGAN, OWEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, **56**, 168 ; *Z. an. Chem.*, 1907, **29**, 1439.
(5) BOUTARIC. — *Bull. Un. des Phys.*, 1940, **330**, 98.
(6) DARMOIS, PERRIN. — *C. R.*, 1923, **177**, 762.
(7) PIERRET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 590.
(8) E. DARMOIS, CESSAC. — *C. R.*, 1930, **191**, 1091.
(9) E. DARMOIS, CHALIN. — *C. R.*, 1932, **195**, 786.
(10) MULLER. — *Thèse Paris.*
(11) PLATO. — *Z. Phys. Chem.*, 1906, **55**, 721 ; 1907, **58**, 350.
(12) FOOTE, LEVY. — *Am. Chem. Journ.*, 1907, **37**, 494.
(13) GOODWIN, KALMUS. — *Phys. Rev.*, 1909, **28**, 1.
(14) SACKUR. — *Z. Phys. Chem.*, 1912, **78**, 550.
(15) Y. DOUCET. — *Thèse Paris*, 1942.
(16) STORTENBEKER. — *Z. Phys. Chem.*, 1892, **10**, 183.
(17) E. DARMOIS. — *Bull. Un. Phys.*, février-mars 1933, 193.
(18) MOULIN. — *J. Chim. Phys.*, 1910, **8**, 301.
(19) ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 481.
(20) L. ANDRIEUX. — *Ann. de Chim.*, 1929, **12**, 423.
(21) SANFORD, COLE, NELSON, TAYLOR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **18**, 55.
(22) E. JENCKEL. — *Z. an. Chem.*, 1936, **227**, 214.
(23) ROLLET. — *C. R.*, 1935, **200**, 1763.
(24) ELMER CARLSON. — *Bur. Stand. J. Research*, 1932, **9**, 825.
(25) Van KLOOSTER. — *Z. an. Chem.*, 1911. **69**, 122.
(26) PONOMAREFF. — *Z. an. Chem.*, 1914, **89**, 388.
(27) KING, TARGESON, COOK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2160.
(28) RIBAUD. — Dipl. ét. sup., Paris, 1909.
(29) LE CHATELIER. — *C. R.*, 1897, **124**, 1092.
(30) ROSENHEIM et REGLIN. — *Z. an. Chem.*, 1922, **120**, 117.
(31) DUKELSKI. — *Z. an. Chem.*, 1907, **54**, 45.
(32) Allen DAY. — *Phys. Rev.*, 1904, **19**, 177.
(33) J'GER. — *Z. an. Chem.*, 1917, **101**, 180.
(34) *Bur. Stand of Washington J. Research*, 1933, **10**, 280.
(35) MAZETTI et de CARLI. — *Gazz. Chim. ital.*, 1926, **56**, 23, réf. prise dans : *Phase Diagrams for ceramists.*
F. P. HALL, H. INSLEY. — *Am. Ceram. Soc.*, 1947.
(36) TAMMANN. — *Der Glaszustand*, Leipzig, 1933, 110.
(37) De FORCRAND. — *Ann. Chim. Phys.*, 1908 [8], **15**, 433.

(38) M. Dodero. — *Thèse Grenoble*, 1937.
(39) M. Chene. — *Thèse Grenoble*, 1940.
(40) Hermann, Lux, M. Rogler. — *Z. an. Chem.*, 1942, **250**, 159.
(41) G. Petit. — *C. R.*, 1951, **233**, 615.
(42) Lebeau. — *C. R.*, 1898, **126**, 1418.
(43) G. Venturello. — *Atti reale acc. sc. Torino*, 1941 [1], **76**.
(44) Novosselova, Levina. — *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1944, **14**, 391.
(45) Masazò, Okamoto. — *Usaburo, Nisioka, science reps. Tòhoku*, 1935-1936 [1], **24**, 142.
(46) Gallo. — *Gazz. chim. ital.*, 1913 [1], **43**, 361.
(47) Nuka. — *Z. an. Chem.*, 1929, **180**, 235.
(48) Fedotieff, Iljinski. — *Z. an. chem.*, 1913, **80**, 113.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ISOMÉRIE NUCLÉAIRE

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES COÏNCIDENCES DIFFÉRÉES A LA RECHERCHE ET A L'ÉTUDE D'ÉTATS MÉTASTABLES DE PÉRIODE COURTE

Par René BALLINI

AVANT-PROPOS

Les diverses méthodes de la physique ont apporté de nombreux renseignements sur les espèces nucléaires dont on peut disposer en quantités pondérables, ce qui est le cas des espèces stables et de certaines espèces instables, comme la plupart des radioéléments naturels.

Par contre, les noyaux de durée de vie plus courte, et notamment ceux qui sont portés à un état excité, sont plus mal connus, et on ne peut obtenir de renseignements à leur égard que par l'intermédiaire des propriétés des transitions qu'ils subissent, lorsqu'elles donnent naissance à des espèces nucléaires mieux connues : parmi ces transitions figurent les transitions isomériques. Le but de ce travail est l'étude de transitions isomériques à partir d'états métastables de période courte, comprise dans le domaine de la microseconde à quelques millisecondes. La méthode des coïncidences différées a été mise au point et appliquée dans ce but en utilisant les avantages des sélecteurs à plusieurs canaux, sous deux aspects principaux où l'appareil à plusieurs canaux était soit un sélecteur de temps, soit un sélecteur d'amplitudes.

1. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE DES COÏNCIDENCES DIFFÉRÉES UTILISANT UN SÉLECTEUR DE TEMPS A PLUSIEURS CANAUX

1.1. Description du sélecteur de temps.

1.1.1. **Principe de l'appareil.** — Conçue par MM. Berthelot et Chaminade, la première version de cet appareil a été réalisée et mise au point au service des Constructions électriques du Commissariat à

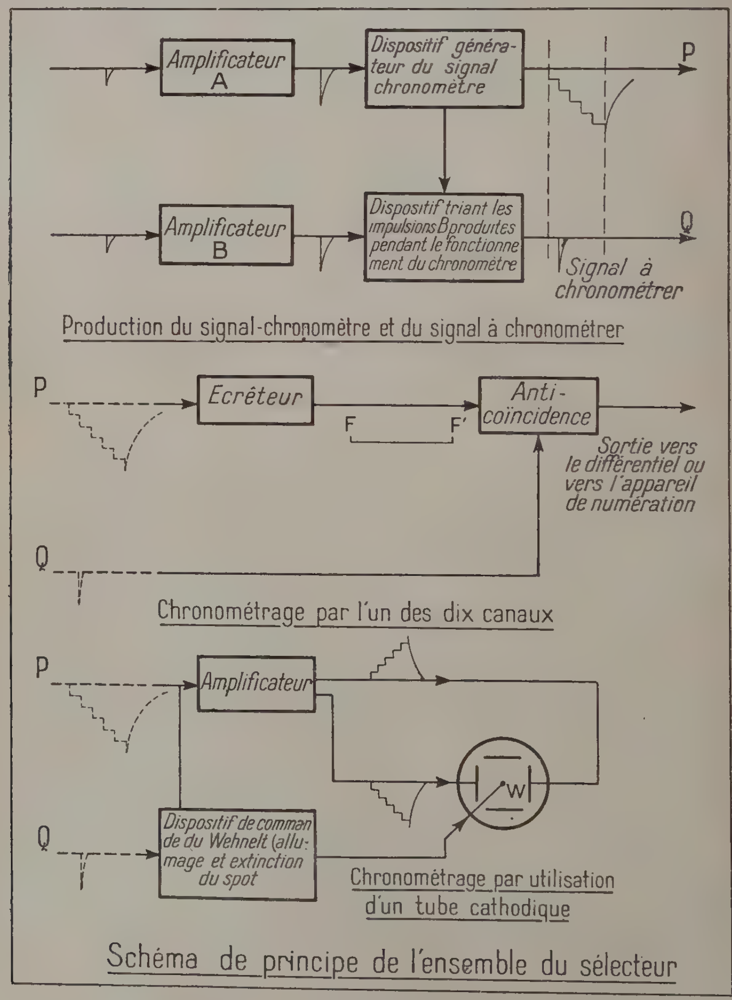


Fig. 1.

l'Energie atomique, sous la direction de MM. Chaminade et Wahl, assistés de M. Benoît. Une description succincte en a déjà été publiée (Surdin, 1949).

Rappelons que des sélecteurs de temps à plusieurs canaux ont également été réalisés par Baldinger et Casale (1948), Wilkinson (1950), Von Dardel (1950).

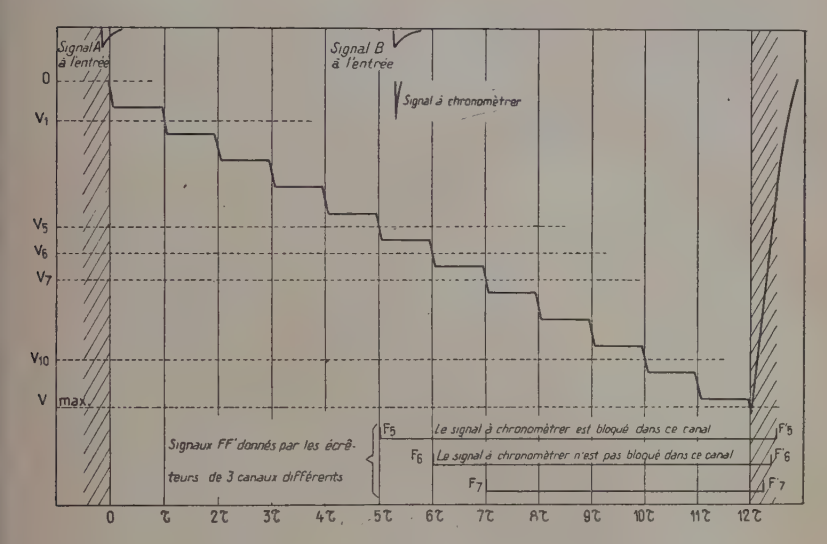


Fig. 2. — *Utilisation du signal-chronomètre dans le dispositif à plusieurs canaux.*

Pour $\tau = 1\ \mu s$, la figure donne une idée à peu près exacte des temps de montée des « marches » et des retards qui s'introduisent dans les voies A et B.

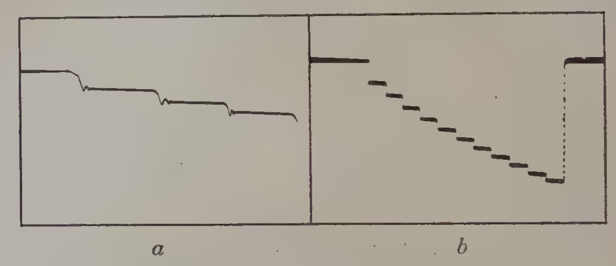
Les régions hachurées correspondent aux cas où l'impulsion B ne peut donner naissance à un signal à chronométrer.

Le principe de notre dispositif est le suivant : enregistrée par le détecteur A, dont l'impulsion (A) est appliquée à l'entrée A de l'appareil (fig. 1), la naissance d'un état nucléaire de vie courte déclenche un « chronomètre » électronique, produisant une série de « tops » espacés par des intervalles de temps égaux à τ. La mort de cet état nucléaire est enregistrée par le détecteur B, dont l'impulsion (B) est appliquée à l'entrée B de l'appareil ; l'instant de l'impulsion B est repéré par le chronomètre. A titre d'exemple, nous considérerons par la suite le cas d'une paire d'impulsions A et B séparées par un intervalle de temps compris entre 5τ et 6τ : le problème consiste à enregistrer, par un moyen approprié, qu'une telle paire d'impulsions a été produite.

On peut distinguer dans cet enregistrement trois stades principaux, résumés par le schéma de la figure 1.

1.1.1.1. L'impulsion A, transmise par l'amplificateur A, déclenche un circuit oscillant. Ce dernier permet la réalisation d'un signal en forme d'escalier qui constitue le signal-chronomètre, chaque « top » correspondant à la transition rapide d'une marche à l'autre. Ce chronomètre donne un nombre de « tops » limité, et commande lui-même sa remise à zéro et l'arrêt du circuit oscillant qui le pilote. L'allure de ce signal est visible sur les figures 2 et 3.

1.1.1.2. Parmi les impulsions B, transmises par l'amplificateur B, on trie celles qui sont produites pendant le fonctionnement effectif du chronomètre (non compris le temps nécessaire à la remise au zéro).



a *b*

Fig. 3. — *a* : Début d'un signal-chronomètre pour $\tau = 1$ µs.
b : Signal-chronomètre pour $\tau = 3$ 1µs.

Les signaux à chronométrer, issus de ce tri, doivent être aussi brefs que possible (0,1 µs.) car leur repérage précis est limité par leur durée (comme nous le verrons plus loin) en même temps que par la rapidité de transition d'une marche à l'autre du signal en escalier.

1.1.1.3. Les dispositifs précédents donnent donc : d'une part un signal en escalier, dont les marches commencent aux instants O (instant de l'impulsion A), τ, 2τ, 3τ, etc... ; d'autre part un signal bref qui, dans l'exemple que nous avons choisi, est produit entre les instants 5τ et 6τ. Le problème consiste à enregistrer que ce signal est produit entre 5τ et 6τ.

1.1.2. **Modes d'enregistrement des coïncidences différées.** — L'enregistrement est réalisé, dans notre appareil, par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes :

1.1.2.1. *Ensemble de dix canaux.* — Le signal en escalier et le signal à chronométrer sont introduits dans dix canaux analogues, dont chacun est ainsi constitué :

En premier, un dispositif dit « écrêteur » produit un signal FF' (fig. 2) d'amplitude déterminée, dont la durée coïncide avec l'intervalle de temps pendant lequel l'amplitude du signal en escalier

excède un certain seuil V. Pour chaque canal, ce seuil est réglable à l'aide d'un potentiomètre qui permet de le fixer à un niveau intermédiaire entre ceux de deux « marches » consécutives.

Le front F du signal FF' sépare en deux l'intervalle de temps pendant lequel peuvent parvenir les signaux B à chronométrer : il suffit alors, pour établir une sélection, d'éliminer les signaux B qui se produisent soit avant, soit après F. Le dispositif dit « d'anticoïncidences » réalise cette dernière élimination : il reçoit, en effet, d'une part le

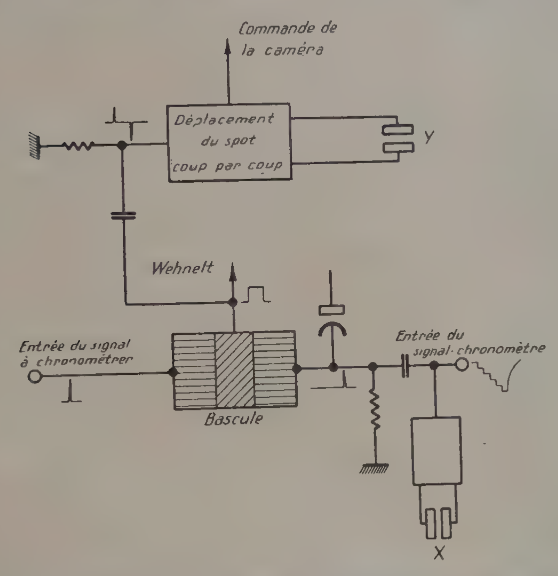


Fig. 4. — Schéma de principe du dispositif d'enregistrement utilisant un tube cathodique.

signal FF' provenant de l'écrêteur, d'autre part les signaux à chronométrer : le montage est réalisé de façon à ce que ces derniers soient bloqués par les signaux FF'. Le signal à chronométrer donne donc lieu à une impulsion à la sortie de chacun des canaux pour lequel le front F lui est postérieur. Si les seuils d'écrêtage des canaux 1 à 10 sont respectivement V_1, V_2, etc..., disposés comme l'indique la figure 2, le signal à chronométrer ne donne lieu à aucune impulsion à la sortie des cinq premiers canaux, et il donne lieu à une impulsion à la sortie de chacun des cinq derniers.

La différence des nombres d'impulsions comptées à la sortie du 6e et du 5e canal est donc égale au nombre d'impulsions à chronométrer, dont le retard par rapport au déclenchement du chronomètre était compris entre 5τ et 6τ.

Cette différence peut être, soit calculée par une soustraction, soit effectuée automatiquement par un dispositif différentiel électronique.

1.1.2.2. *Photographie d'un tube cathodique.* — Ce dispositif, dont un schéma simplifié est représenté par la figure 4 a été réalisé dans la division des Constructions électriques du Commissariat à l'Energie atomique par MM. Desneiges et A. Levêque, assistés de MM. Bibron et Erisson.

Il présente une certaine parenté avec les oscillographes à balayage déclenché. Le principe en est le suivant :

Un signal en escalier, reproduisant le signal-chronomètre, est appliqué entre les plaques de déviation horizontale d'un tube cathodique très lumineux. Mais la tension appliquée au Wehnelt est telle que le spot n'est pas visible : s'il l'était, on observerait sur l'écran une série de points, correspondant à des stationnements de durée égale à τ, séparés par des sauts très rapides correspondant à la transition entre deux marches consécutives du signal en escalier. Le rôle du signal à chronométrer est d'allumer le spot, la fin du signal-chronomètre l'éteignant à nouveau : on obtient ainsi une des images horizontales de la figure 5 : dans l'exemple choisi plus haut, le 6e point et les suivants sont visibles sur l'image : les cas correspondants sont marqués par une flèche sur la figure 5.

L'écran est photographié par une caméra qui, tout d'abord, déroulait le film à une vitesse continue. Mais la répartition statistique des enregistrements était la cause d'un important gaspillage de film. Nous avons donc été amenés à opérer coup par coup, chaque enregistrement effectif (avec illumination du spot) déclenchant la caméra. De plus, le temps mort important de la caméra risque de faire manquer l'enregistrement d'un certain nombre de déclenchements, si la fréquence de ces derniers (c'est-à-dire celle des coïncidences entre les signaux B à l'entrée du sélecteur et les signaux en escalier) est assez élevée. Nous avons donc complété la commande

1 3 6 10

Fig. 5. — Enregistrement photographique de coïncidences différées.

coup par coup par un dispositif de démultiplication : à chaque illumination du spot, la position de ce dernier est déplacée verticalement par un signal appliqué aux plaques correspondantes, le film restant immobile. Dès qu'un nombre suffisant d'images ont été ainsi photographiées, le spot reprend sa position primitive et la caméra est déclenchée. On obtient ainsi des enregistrements analogues à celui de la figure 5 que l'on parvient à dépouiller assez rapidement, grâce au dispositif suivant :

Le film est placé sur un lecteur de microfilms, l'image est projetée sur une tablette. Une série de languettes métalliques sont disposées

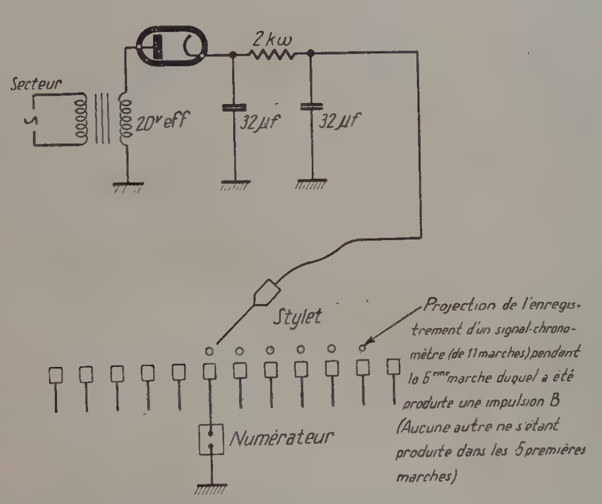


Fig. 6. — Examen des enregistrements photographiques.

en des endroits où passent, lorsqu'on déplace le film dans le sens de sa longueur, les points correspondant respectivement aux diverses marches du signal en escalier (fig. 6). Chaque languette est connectée à une borne d'un numérateur dont l'autre borne est à la masse. Si la première impulsion B, produite pendant un signal en escalier, l'a été pendant la 6e marche, le premier point visible du déclenchement correspondant se présente devant la 6e languette. Il suffit de mettre en contact avec elle un stylet alimenté par une source de courant redressé pour que le 6e numérateur compte une unité.

1.1.3. **Elimination des coïncidences instantanées.** — Il a été fait en sorte que des impulsions, parvenant simultanément aux deux entrées du sélecteur, ne donnent pas lieu à l'enregistrement d'une

coïncidence : pour cela, l'impulsion A est transmise à l'entrée A du sélecteur par l'intermédiaire d'une ligne à retard réglable.



1.1.4. **Etalonnage du signal-chronomètre.** — Deux méthodes ont été utilisées :

1.1.4.1. Le signal en escalier déclenche le balayage d'un oscillographe Dumont (type 279), et on l'applique d'autre part aux plaques de déviation verticale. Puis on remplace ce signal par les oscillations d'un générateur « General Radio » (type 1 001 A), dont la période est donnée à 2 o/o près. On photographie sur la même plaque (fig. 7) les figures obtenues sur l'écran de l'oscillographe.

1.1.4.2. Des mesures de coïncidences fortuites permettent aussi de déterminer τ.

1.1.4.3. De plus, la valeur voisine de 11 μs. a été comparée, avec une précision voisine de 1 o/o, à la période d'un quartz étalonné par rapport à une horloge.

1.1.4.4. Les valeurs admises sont les suivantes :

1 120	microsecondes	± 3 o/o
275	»	± 3 »
101	»	± 1 »
31	»	± 2 »
11	»	± 1 »
3,5	»	± 5 »
1	»	± 5 »

1.2. Utilisation des résultats expérimentaux donnés par le sélecteur.

1.2.1. *Les résultats expérimentaux bruts donnés par une mesure* se présentent de la façon suivante :

N'_A, N'_B : nombres d'impulsions enregistrées pendant la durée de la mesure et dues aux détecteurs A et B.

Fig. 7. — Etalonnage du signal-chronomètre à l'aide d'un oscillateur dont la fréquence est, de haut en bas :

5 kc/sec.	287 kc/sec.
20 » »	600 » »
65 » »	800 » »
200 » »	

n'_A, n'_B : taux de comptage par unité de temps (N'_A, N'_B, n'_A, n'_B sont affectés des pertes causées par les temps morts des détecteurs, N_A, N_B, n_A, n_B étant les valeurs corrigées, sans pertes).

N_D : nombre de déclenchements du signal-chronomètre.

$C_k = N_D q_k$: nombre de coïncidences enregistrées dans la « $k^{\text{ième}}$ marche » (intervalle entre les « tops » du signal-chronomètre produits $(k-1)\tau$ et $k\tau$ après le déclenchement).

Ces résultats peuvent être exploités à partir de calculs généraux (référence 1) pour extraire, des nombres expérimentaux C_k de coïncidences différées, les termes proportionnels à $e^{-(k-1)\lambda\tau}$ qui caractérisent l'état nucléaire étudié, de vie moyenne $1/\lambda$.

1.2.2. *Expression du nombre de coïncidences enregistrées dans un cas simple.* — Sauf rares exceptions, on peut se ramener à l'un des cas exposés ci-dessous.

$q_k = C_k/N_D$ se présente en général sous la forme :

$$q_k = Pe^{-\lambda(k-1)\tau} + Q. \qquad (1)$$

Si les temps morts du détecteur B et du dispositif d'enregistrement des coïncidences sont négligeables :

$$Q = n_B\tau$$
$$P = p_0(1 - e^{-\lambda\tau})$$

avec :

$$p_0 \# k_A k_B n_0/n_A \qquad \text{(cf. référence I)}$$

où :

n_0 = nombre de noyaux de vie courte formés dans la source par unité de temps ;

$k_A n_0$ = taux de comptage A dû aux naissances de noyaux de vie courte ;

$k_B n_0$ = taux de comptage B dû aux morts de noyaux de vie courte.

On peut donc, dans ce cas, obtenir des termes proportionnels aux puissances entières de $e^{-\lambda\tau}$ *en retranchant* $N_D n_B \tau$ *des résultats expérimentaux bruts* C_k.

D'une façon générale, on pourra encore procéder ainsi lorsque la proportion de coïncidences fortuites sera assez faible pour qu'il soit suffisant de connaître assez grossièrement, l'ordre de grandeur de Q et non sa valeur exacte (cela même si les conditions ci-dessus, qui conduisent à $Q = n_B\tau$ *ne sont pas réalisées). Mais si la proportion de coïncidences fortuites est assez importante, il est nécessaire de calculer les expressions de* P *et* Q *pour divers cas usuels, examinés ci-après.*

1.2.3. *Si le temps mort* θ_B *du détecteur* B *est non cumulatif et supérieur à la durée du signal-chronomètre*, le nombre de coïncidences enregistrées par marche est $N_D n'_B \tau$ s'il n'y a que des coïncidences fortuites : n'_B est le taux de comptage avec pertes, tel qu'il est mesuré avec le temps mort θ_B.

Envisageons par contre le cas suivant : le détecteur A n'enregistre que des naissances de noyaux instables étudiés, le détecteur B enregistre la mort de ces noyaux avec un rendement égal à 1, et la « durée de marche » adoptée est telle qu'un noyau, dont la naissance a déclenché le chronomètre, se transforme presque certainement pendant la première marche suivant ce déclenchement. Aucune coïncidence différée, quelle que soit son origine, ne sera alors enregistrée dans la deuxième marche et dans les suivantes. Cependant $N_D n'_B \tau \neq 0$. En fait, dans un cas intermédiaire entre ces deux extrêmes, le calcul montre que :

$$q_k = \mathrm{P}e^{-\lambda(k-1)\tau} + \mathrm{Q}$$

avec :

$$\mathrm{Q} = n'_B(1 - p_0)\tau$$

$$\mathrm{P} = \frac{1 + n_B/\lambda}{1 + n_B\theta_B} p_0(1 - e^{-\lambda\tau}).$$

Il est nécessaire de tenir compte ici du cas où la source utilisée émet des rayonnements en coïncidence instantanée : pour une mesure donnée, un certain nombre C_i de déclenchements (soit c_i par unité de temps) se produisent en coïncidence spécifique instantanée avec des impulsions B : ces déclenchements sont donc incapables de donner lieu à l'enregistrement de coïncidences différées, et N_D doit être remplacé par $N_D - C_i$.

C'est donc, dans ce cas, $(N_D - C_i)n'_B(1 - p_0)\tau$ *qu'il faut soustraire des résultats expérimentaux bruts* C_k pour obtenir des termes proportionnels aux puissances entières de $e^{-\lambda\tau}$.

Remarque. — p_0 peut être, soit calculé directement si on connaît k_A, k_B, n_0, n_A, soit évalué à partir de l'expression donnée ci-dessus pour P. Une valeur expérimentale approximative de P s'obtient à partir des valeurs expérimentales C_k, desquelles on soustrait un terme dont l'ordre de grandeur est grossièrement celui de Q : le procédé d'évaluation de ce dernier terme est un cas d'espèce, pouvant varier suivant le type d'expérience.

1.2.4. *Si on utilise un détecteur* B *de temps mort négligeable, associé au dispositif d'enregistrement photographique*, seule *la première* coïncidence différée, se produisant après un déclenchement du signal-chronomètre, peut être enregistrée.

1.2.4.1. Dans le cas où l'on n'enregistre que des coïncidences fortuites il y a une probabilité $e^{-n_B t}$ pour qu'une impulsion B, produite un temps t après le déclenchement précédent du signal-chronomètre, donne lieu à l'enregistrement d'une coïncidence.

Le graphique qui représente les résultats est alors une exponentielle correspondant à une période apparente $0{,}693/n_B$.

C'est ce que confirme une mesure, effectuée avec deux compteurs Geiger-Müller indépendants l'un de l'autre, connectés aux entrées A et B du sélecteur, dans les conditions suivantes :

$$\tau = 1\,120 \text{ microsecondes.}$$

$n'_B = 107/\text{sec.}$ ($n'_B \# n_B$, les pertes de comptage étant seulement de l'ordre de 1 o/o).

Le graphique conduit à :

$$\frac{0{,}693}{n_B} \# 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

soit :

$$n_B \# 100/\text{sec.}$$

1.2.4.2. En présence d'états métastables, le calcul montre que :

$$Pe^{-(\lambda+n_B)(k-1)\tau} + Q$$

avec :

$$Q = (1 - p_0)[1 - e^{-n_B\tau}]e^{-n_B(k-1)\tau}$$
$$P = p_0[1 - e^{-(\lambda+n_B)\tau}].$$

Dans ce cas c'est $N_D(1 - e^{-n_B\tau})(1 - p_0)e^{-n_B(k-1)\tau}$ *(voisin de* $N_D n_B \tau(1 - p_0)$ *lorsque* n_D *est très petit devant* λ *et* $1/\tau$*) qu'il faut soustraire des résultats expérimentaux bruts* C_k *pour obtenir des termes proportionnels aux puissances entières de* $e^{-(\lambda+n_B)\tau}$.

1.2.5. *Cas où l'on utilise le dispositif différentiel* (1.1.2.1). — Supposons encore négligeable le temps mort du détecteur B. A la sortie de chaque canal, se trouve un numérateur qui ne reçoit que les impulsions B produites pendant la durée τ d'une marche donnée du signal en escalier. Or, le temps mort de ce numérateur est nettement supérieur à τ. Ainsi, une impulsion B, produite pendant une marche donnée, ne peut donner lieu à l'enregistrement d'une coïncidence que si elle n'a pas été précédée par une autre impulsion B depuis le début de cette marche.

Si l'on n'enregistre que des coïncidences fortuites, on trouve ainsi pour chaque canal :

$$q = 1 - e^{-n_B\tau}.$$

Dans le cas où sont aussi enregistrées des coïncidences différées spécifiques :

$$q_k = \mathrm{P}e^{-\lambda(k-1)\tau} + \mathrm{Q}$$

avec :

$$\mathrm{Q} = 1 - e^{-n_B\tau}$$
$$\mathrm{P} = p_0(1 - e^{-\lambda\tau})e^{-n_B\tau}.$$

C'est donc $\mathrm{N_D}(1 - e^{-n_B\tau})$ $(\# \mathrm{N_D} n_B \tau$ si $n_B\tau \ll 1)$ *qu'il faut soustraire des résultats expérimentaux bruts* C_k *pour obtenir des termes proportionnels aux puissances entières de* $e^{-\lambda\tau}$.

1.3. Limites d'utilisation du sélecteur.

Ce sont surtout les coïncidences fortuites qui, vers les temps longs, limitent l'utilisation de l'appareil. En effet, on ne peut pas diminuer indéfiniment l'intensité de la source, car les coïncidences différées spécifiques finissent par être noyées dans les fortuites dues au bruit de fond des détecteurs.

Nous verrons par la suite (recherche d'états métastables) des exemples concrets de cas où les coïncidences différées spécifiques peuvent ainsi devenir fondamentalement indécelables. Les précautions à prendre, de façon générale, pour diminuer la proportion des coïncidences fortuites sont énumérées par ailleurs (référence I).

Des conditions particulières d'utilisation de ce sélecteur fournissent parfois d'autres possibilités. C'est ainsi que l'appareil peut enregistrer directement des nombres C_k proportionnels aux puissances entières de $e^{-\lambda\tau}$ dans les conditions 1.2.3 ou 1.2.4, avec en outre un détecteur A spécifique (ne donnant d'impulsions que lors des naissances d'états nucléaires de vie courte) et un détecteur B enregistrant toutes les morts d'états de vie courte ($k_B = 1$). En effet, p_0 est alors égal à 1 (cf. 1.2.2).

1.4. Contrôle de l'appareil par la mesure de la période d'un état nucléaire déjà connu : RaC′.

1.4.1. *Source utilisée.* — La naissance d'un noyau de radium C′ se manifeste par l'émission d'une particule bêta par un noyau de radium C. La mort d'un noyau de RaC′ se manifeste par émission d'une particule alpha.

La source de radium C utilisée est préparée par un procédé classique (1) et donne surtout lieu à la filiation suivante :

$$RaC \rightarrow RaC' \rightarrow RaD.$$

Le dépôt est réalisé sur une face seulement d'une feuille de nickel, l'autre face étant revêtue d'un vernis protecteur.

Deux mesures de la période RaC′ ont été effectuées, avec des détecteurs différents.

Nous n'avons pas, dans ces mesures de la période de RaC′, systématiquement recherché la précision, ce qui aurait été illusoire vu l'état de l'appareil à l'époque où elles ont été faites (1949). Elles méritent cependant d'être citées, en raison des enseignements qu'elles donnent sur l'utilisation de ce type d'appareil, et qui nous ont été utiles par la suite.

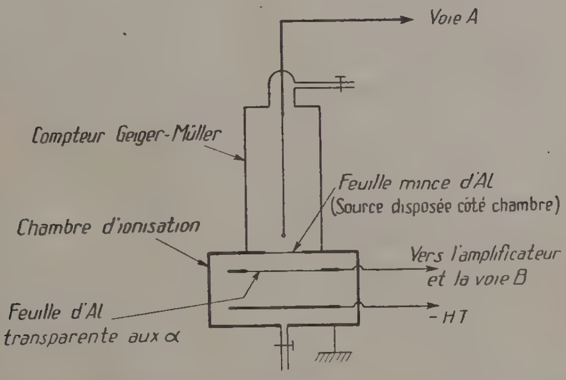


Fig. 8. — Compteur Geiger-Müller et chambre d'ionisation montés en vue de mesures de coïncidences.

1.4.2. *Mesure de coïncidences différées entre les impulsions d'un compteur Geiger-Müller et celles d'une chambre d'ionisation.* — Les deux détecteurs utilisés ici sont spécifiques des naissances et des morts de noyaux RaC′. Les rayons bêta sont détectés par un compteur Geiger-Müller, en forme de cloche, fermé par une fenêtre d'aluminium.

Les rayons alpha sont détectés par une chambre d'ionisation à deux électrodes parallèles, remplie d'argon, fermée par une fenêtre mince permettant le passage des particules alpha émises par le noyau de radium C′. Les impulsions de la chambre d'ionisation sont amplifiées par un amplificateur de bande passante supérieure à 1 mégacycle par seconde : à la suite de cet amplificateur, un discriminateur élimine le bruit de fond et donne des impulsions susceptibles d'être appliquées

(1) Mme Joliot-Curie. *Les radioéléments naturels.*

à l'entrée B du sélecteur de temps. L'ensemble est représenté schématiquement par la figure 8.

Le sélecteur est utilisé, ici, avec le dispositif différentiel (1.1.2.1) : les échelles de 10 qui enregistrent les coïncidences ont un temps mort qui est inférieur à une durée de marche (101 microsecondes), mais qui est du même ordre de grandeur (30 à 40 microsecondes). Nous sommes donc en présence d'un cas intermédiaire entre les cas étudiés dans les paragraphes 1.2.2 et 1.2.5.

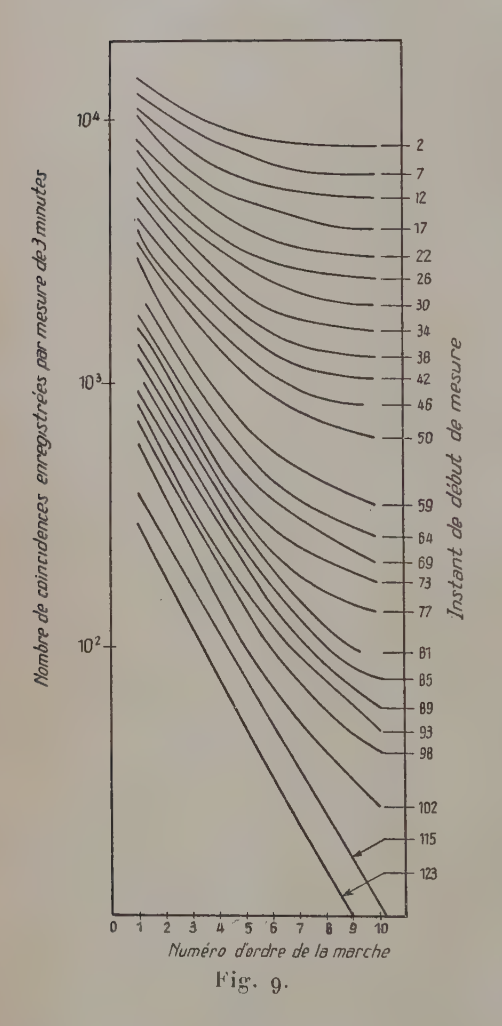


Fig. 9.

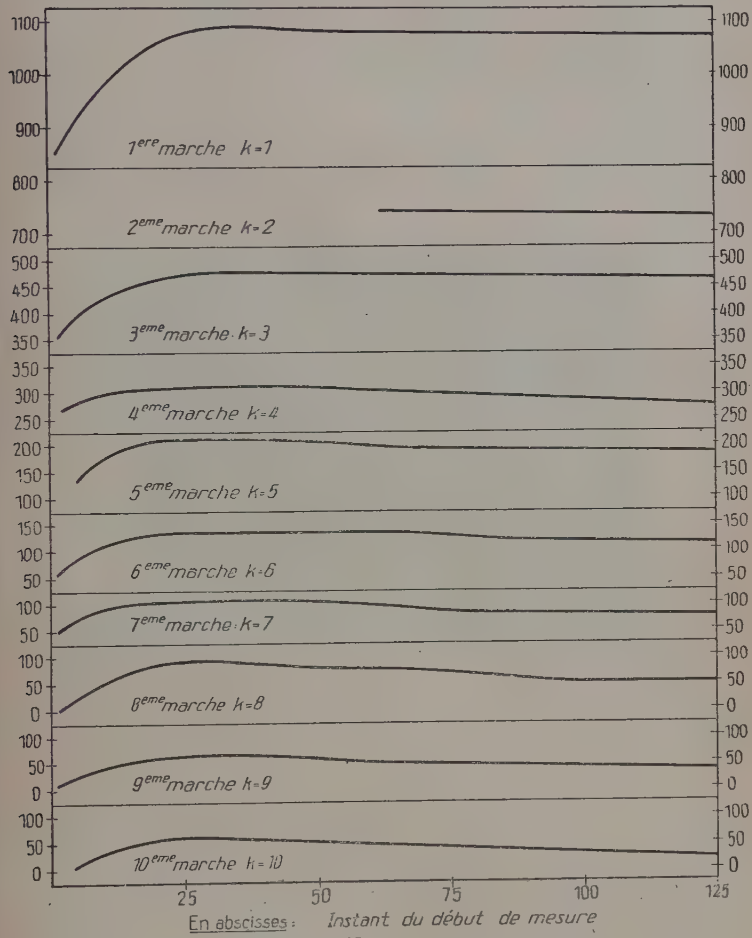
Une série de 28 mesures de 3 minutes a été effectuée ; la période de RaC et le temps mort du chronomètre ont été vérifiés : les pertes du détecteur α étaient négligeables.

La figure 9 comporte un certain nombre de courbes, dont chacune réunit les 10 points représentant le nombre de coïncidences comptées à la sortie des 10 canaux de l'appareil dans chacune des 28 mesures effectuées (points non représentés sur la figure).

On peut remarquer que les coïncidences fortuites se trouvent en proportion très importante dans les premières mesures : les courbes correspondantes se terminent par une droite horizontale ; par contre, dans les dernières mesures, où la cadence des désintégrations de la source est beaucoup plus faible, la proportion des coïncidences fortuites est presque négligeable et les courbes correspondantes se rapprochent de l'exponentielle correspondant à la période de RaC'.

Pour les toutes premières mesures, on peut aisément lire sur le

graphique une valeur empirique du terme non exponentiel, qui est sensiblement la moyenne entre les valeurs obtenues par les formules 1.2.2 et 1.2.5 (mode de calcul appliqué pour les autres mesures).



En ordonnées. — Terme en $e^{-\lambda(k-1)\tau}$ des coïncidences différées, divisé par le nombre de déclenchements du signal-chronomètre et multiplié par 10^4 en fonction du nombre de désintégrations par unité de temps. (nombre qui dépend de l'instant de la mesure)

Fig. 10.

La figure 10 représente, pour les différentes mesures, le nombre de coïncidences observé, diminué du terme non exponentiel, et divisé par le nombre de déclenchements du signal-chronomètre.

Ce rapport devrait croître constamment au cours du temps et tendre vers la limite asymptotique :

$$k_B(1 - e^{-\lambda\tau})e^{-(k-1)\lambda\tau}.$$

En fait, la figure 10 relève le passage par un maximum, pratiquement invisible pour les premières courbes (correspondant aux premières marches du signal en escalier), mais très nettement marqué pour les dernières. Une explication très plausible de ce fait est la suivante : en raison du taux de comptage, très élevé pour plus de la moitié des mesures portées dans la figure 10, la capacité aux bornes

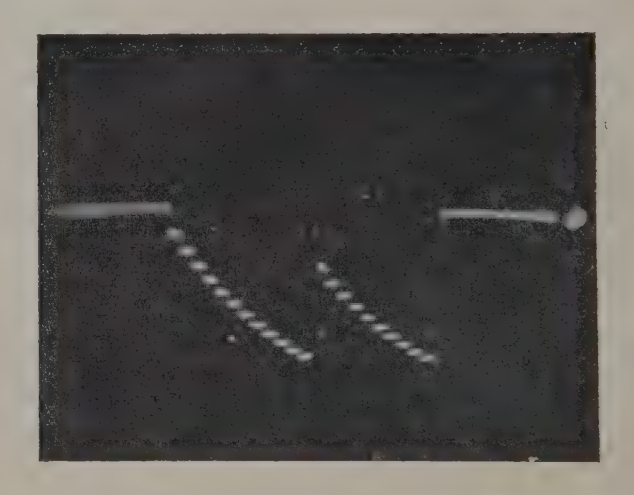


Fig. 11. — Cas où un signal-chronomètre est déclenché avant le retour au zéro du précédent.

de laquelle se produit le signal-chronomètre peut ne pas être complètement déchargée lorsqu'un nouveau déclenchement a lieu.

Comme le montre l'oscillogramme de la figure 11, les impulsions B produites, par exemple, pendant la deuxième marche d'un tel signal en escalier décalé seront, en raison du fonctionnement des circuits écrêteurs (1.1.2.1), enregistrées comme produites dans une marche ultérieure, la quatrième par exemple. A la sortie de chaque canal, on compte ainsi un excès de coïncidences, d'autant plus grand en valeur relative que le retard de ce canal par rapport au déclenchement est plus élevé.

A l'époque de cette mesure, le retour à zéro du signal en escalier n'était pas très rapide, ce qui aggravait ce défaut. Depuis, la rapidité du retour à zéro a été améliorée.

Cet effet doit devenir beaucoup plus rare dès que le taux de comptage A devient assez faible. Effectivement, la figure 10 montre qu'il a pratiquement disparu au bout d'une heure de mesures environ.

Nous avons donc été amenés à utiliser la partie terminale des dix courbes de la figure 10 (correspondant chacune à une marche d'ordre k), pour déterminer graphiquement la valeur moyenne des ordonnées, proportionnelle à $e^{-\lambda(k-1)\tau}$ pour chaque courbe.

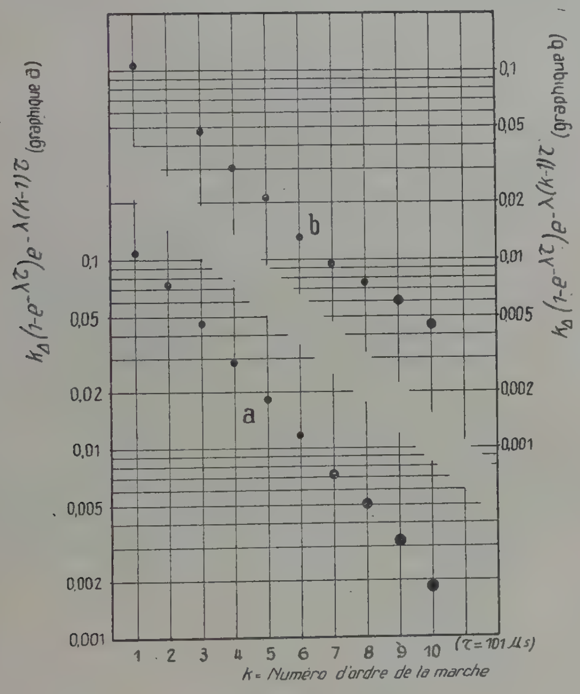


Fig. 12.

Le graphique (a) de la figure 12 donnant une valeur de la période *comprise entre 155 et 160 microsecondes* est construit à partir des valeurs ainsi déterminées.

Le graphique (b) est construit à partir des valeurs correspondant à la région du maximum des courbes de la figure 10. On y voit très distinctement l'apparition d'enregistrements supplémentaires, en proportion plus importante pour les dernières marches que pour les premières.

1.4.3. La mesure de la période de RaC′ a également été effectuée avec un compteur à scintillations, constitué par un cristal de naphta-

lène d'épaisseur irrégulière (quelques millimètres) et par un photomultiplicateur RCA 931 A. La valeur obtenue est 160 $\pm$ 3 microsecondes.

1.4.4. La valeur adoptée à partir de ces mesures est :

$$158 \pm 2 \text{ microsecondes}$$

une valeur extérieure à ces limites étant très peu probable.

Ce résultat est en très bon accord avec celui de Jacobsen et Sigurgeirsson (1943), obtenu avec un appareil à coïncidences différées à un canal, les détecteurs étant deux compteurs Geiger-Müller. D'autres auteurs (Dunworth, 1939; Rotblat, 1941; Ward, 1942 utilisant un pouvoir de résolution variable, et Rowlands, 1947, utilisant un oscillographe) avaient trouvé des valeurs un peu inférieures. Récemment Von Dardel, utilisant l'appareil à canaux signalé dans le paragraphe 1.1.1, a donné pour résultat : 163,7 $\pm$ 0,2 microseconde. Cet auteur a utilisé une source de radon, ce qui lui a permis d'effectuer une mesure de très longue durée avec un taux de comptage à peu près constant. Ses résultats sont peu compatibles avec les nôtres : malgré la grande précision indiquée, il convient de rappeler que le terme Q (cf. 1.2.2) a été déterminé graphiquement par cet auteur et a pu être sous-estimé.

2. TRAVAUX EFFECTUÉS A L'AIDE DU SÉLECTEUR DE TEMPS PRÉCÉDEMMENT DÉCRIT

2.1. Détecteurs utilisés.

Rappelons que, parmi les qualités demandées aux détecteurs, le grand angle solide et l'efficacité figurent parmi les plus importantes.

2.1.1. *Détection d'électrons.* — Les détecteurs utilisés étaient soit des compteurs-cloche à fenêtre de 10 mg./cm² d'aluminium ou de 2 mg./cm² de mica, soit, dans le cas de mesures de coïncidences entre électrons, les deux éléments du compteur double représenté par la figure 13. Dans ce dernier cas, il existe un risque assez grand de coïncidences accidentelles entre les impulsions des deux compteurs, ces coïncidences étant dues non à l'émission simultanée de plusieurs électrons par la source, mais à l'une des causes suivantes :

diffusion d'un électron d'un compteur dans l'autre ;

entraînement optique de l'un des compteurs sous l'effet des photons ultraviolets produits lors d'une décharge dans l'autre compteur ;

couplage capacitif entre les fils des deux compteurs.

Pour éviter les coïncidences accidentelles ainsi produites, la source est portée par une plaquette, visible dans la figure 13, assez épaisse pour arrêter les électrons différés et percée en son milieu d'un trou de diamètre aussi faible que possible (5 mm. environ); la feuille mince

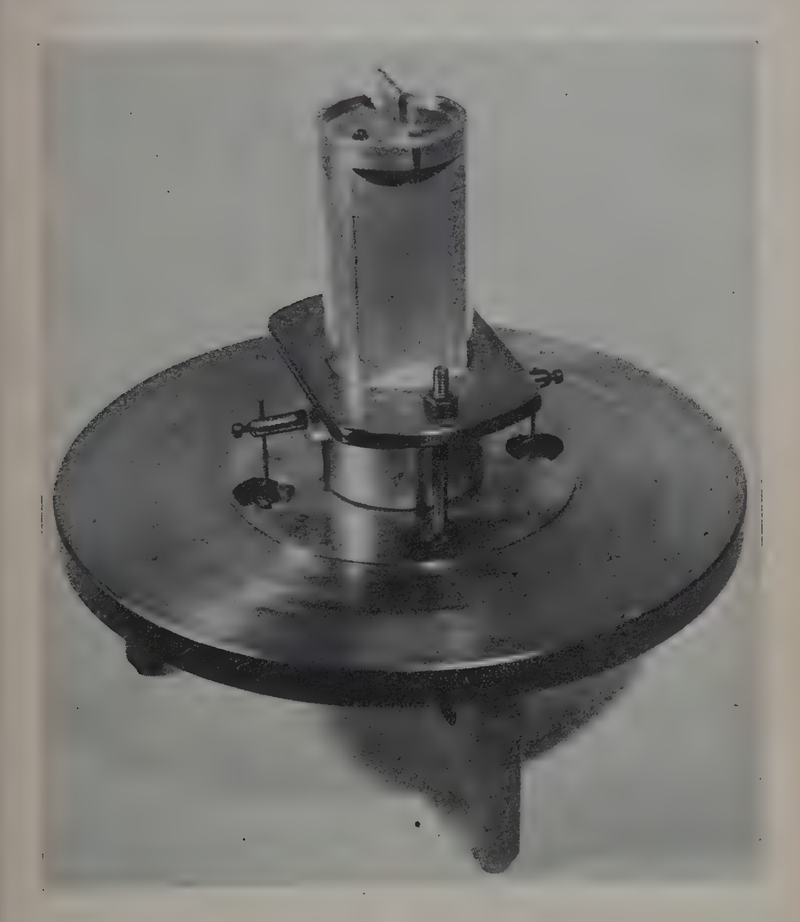


Fig. 13. — Compteur double pour coïncidences.
L'étanchéité est assurée par une cloche de verre.

supportant la source, fixée sur ce trou, est constituée par un matériau opaque : aluminium ou or; un blindage rudimentaire sépare les deux fils et les connexions qui permettent de prélever les impulsions.

2.1.2. *Détection de photons.* — Comme détecteur de photons, nous avons utilisé soit un compteur-cloche muni d'une fenêtre d'or

(50 mg./cm²) ou d'un écran de plomb, soit un compteur à scintillations associé à un amplificateur proportionnel et à un discriminateur d'amplitudes (ces deux derniers appareils étant du type construit en série au Commissariat à l'Energie atomique). Le compteur à scintillations était formé soit d'un cristal de stilbène (15 mm. d'épaisseur et

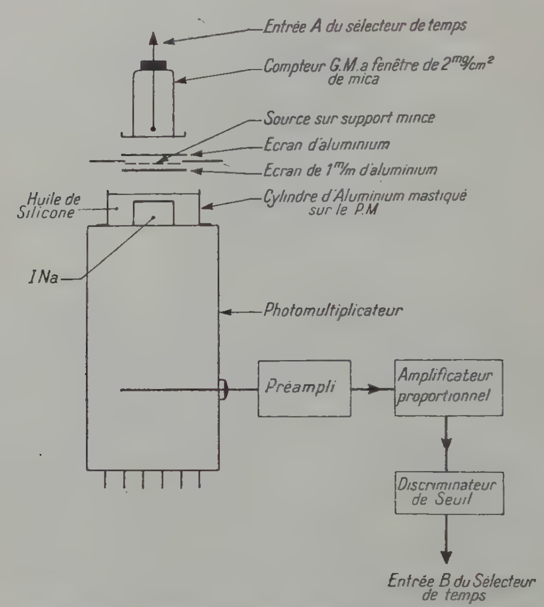


Fig. 14. — Montage de coïncidences entre un compteur Geiger-Müller et un compteur à scintillations.

15 cm² environ de surface) associé à un photomultiplicateur E. M. I. à photocathode latérale, soit d'un cristal de INa(Tl) (7 mm. d'épaisseur, 2 cm² de surface) associé à un photomultiplicateur E. M. I. 5311 à photocathode en bout. La figure 14 représente un montage de coïncidences β-γ réalisé avec ce dernier type de compteur à scintillations, enregistrant les γ émis par un état métastable produit dans la source.

2.2. Coïncidences différées spécifiques des détecteurs utilisés.

2.2.1. Un détecteur, traversé par une particule à un instant donné peut, pour diverses raisons, donner naissance à une impulsion retardée par rapport au passage de la particule.

Ce phénomène peut donner lieu à l'enregistrement de coïncidences différées dues au détecteur (et non au rayonnement de la source) dans les cas suivants :

le même détecteur est connecté aux deux entrées A et B du sélecteur ;

les deux détecteurs A et B sont distincts, mais enregistrent des rayonnements en coïncidence spécifique (instantanée ou différée).

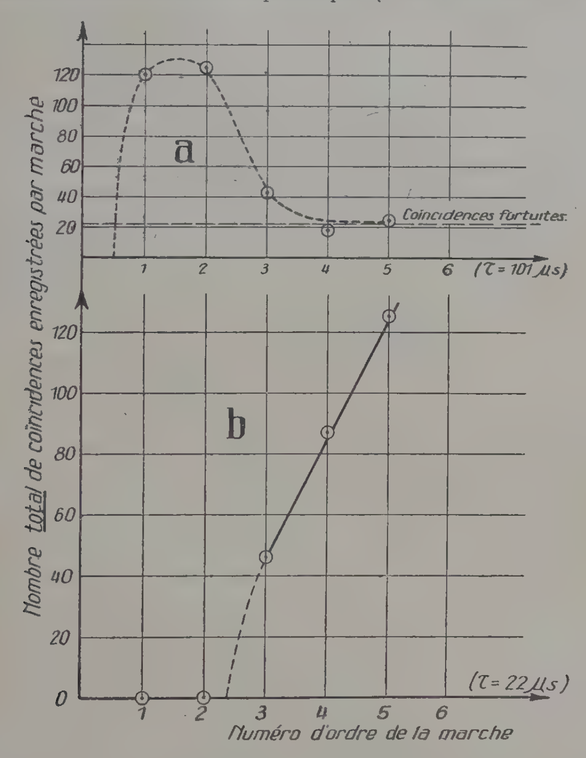


Fig. 15. — Coups multiples d'un élément du compteur double représenté par la figure 13.

On y remédie, dans ce dernier cas, en imposant au détecteur B un temps mort supérieur à la durée du signal-chronomètre.

2.2.2. *Coups multiples de compteurs Geiger-Müller.* — Parmi les causes d'impulsions ainsi retardées, figurent les « coups multiples » des compteurs Geiger-Müller, qui sont un phénomène très courant. Quelques compteurs ont été étudiés en les connectant en parallèle aux deux entrées du sélecteur, sans leur imposer un autre temps mort que celui qu'ils possèdent par eux-mêmes.

2.2.2.1. Mis en action par une source extérieure de rayons gamma, un élément du compteur double décrit précédemment (2.1.1) a donné des résultats résumés par les graphiques *a* et *b* de la figure 15, montrant que le temps mort est de 45 à 50 microsecondes et que, 400 microsecondes après le passage de la particule initiale, il ne se produit pratiquement plus de coups multiples.

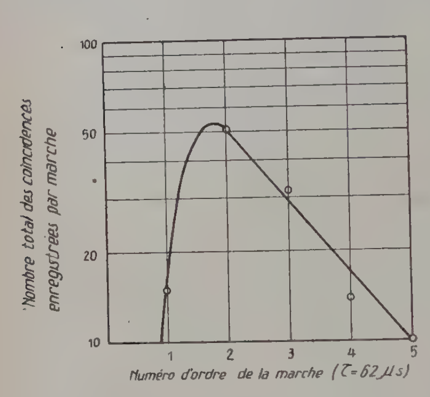


Fig. 16. — Coups multiples d'un élément du compteur double représenté par la figure 13.

Il y a lieu de remarquer la courbe de la figure 16, tracée sur papier semi-logarithmique pour la largeur de marche : $\tau = 62$ microsecondes (2 marches de 31 microsecondes). La fin de cette courbe peut être confondue avec une exponentielle qui, pour ce compteur fonctionnant dans ces conditions, correspondrait à une période de l'ordre de 70 microsecondes.

2.2.2.2. Le prototype des compteurs métalliques en forme de cloche, construit au Commissariat à l'Energie Atomique par M. Papi-

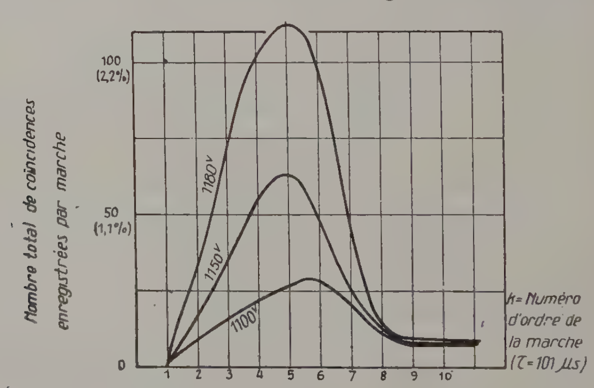


Fig. 17. — Coups multiples d'un compteur-cloche à différentes tensions.

neau, dont le palier s'étendait de 1 050 à 1 300 volts, a été étudié sous les tensions de 1 100, 1 150 et 1 180 volts, auxquelles son taux de comptage était respectivement de 14,6 ; 15,1 et 15,5 par seconde (soit une pente voisine de 7,5 o/o pour 100 volts).

La figure 17, qui représente approximativement le résultat de ces

mesures, révèle la croissance du nombre de coups multiples avec la tension appliquée au compteur, ces coups multiples s'étendant dans tous les cas jusqu'à 800 microsecondes après l'impulsion d'origine, mais se produisant d'autant plus tôt que la tension est plus élevée. Le calcul indique des proportions de coups multiples voisines respectivement de 1,2, 3,3 et 6,8 o/o. L'ordre de grandeur de la pente est donc dû, en très grande partie, aux coups multiples (cf. notamment Cohen, thèse).

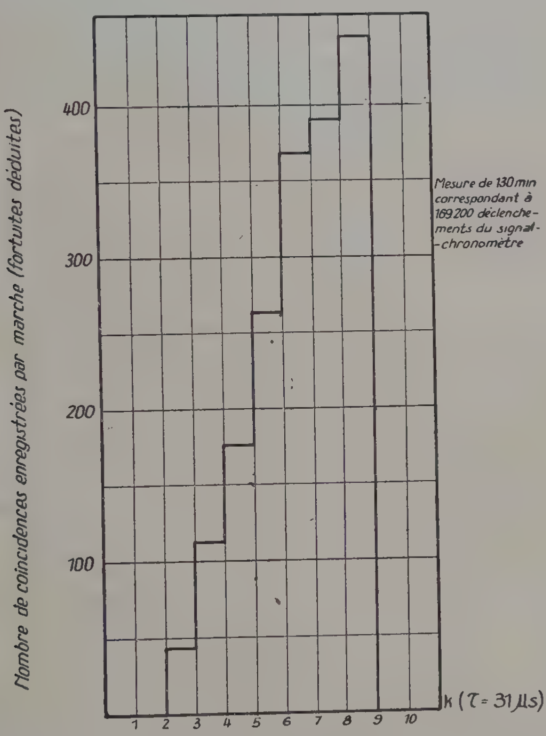


Fig. 18. — Répartition du premier des coups multiples consécutifs à une même impulsion originelle d'un compteur.

2.2.2.3. Un compteur du même type a été étudié à l'aide du dispositif d'enregistrement photographique, de sorte que, seul, le premier des coups multiples était enregistré (fig. 18). Il est à remarquer que l'intervalle de temps, qui le sépare de l'impulsion d'origine, peut atteindre quatre fois le temps mort du compteur, dont la valeur est comprise entre 62 et 93 microsecondes. On peut déduire, du graphique, que 1 o/o environ des impulsions de ce compteur donne lieu à un minimum d'une impulsion parasite.

2.2.3. *Influence de la forme de la coque d'un compteur.* — Il est utile de citer ici, en outre, un incident qui s'est produit dans une de nos mesures, où était utilisé un compteur double, de forme cylindrique, représenté schématiquement dans la figure 19 (*a*).

Alors que nous recherchions l'existence éventuelle d'un rayonnement électronique différé par rapport aux particules bêta du brome de période 34 heures, nous avons enregistré, avec une durée de marche : $\tau \neq 1$ microseconde, un nombre de coïncidences indiscutablement très supérieur au nombre de coïncidences fortuites et réparti sur plusieurs marches : leur courbe de répartition dans le temps n'avait pas l'allure d'une exponentielle. La même mesure a été effectuée sans source, pour voir si ces coïncidences différées étaient

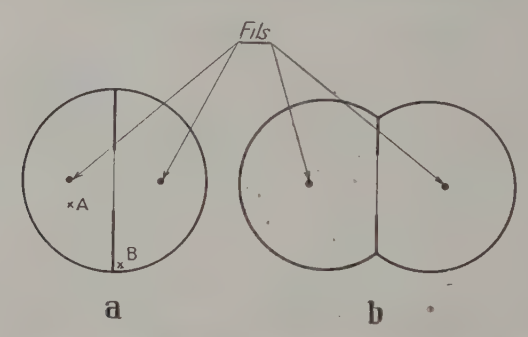


Fig. 19. — Coupe transversale de compteurs doubles à coïncidences. *a*) Présentant des angles vifs. *b*) Ne présentant pas d'angles vifs.

bien dues à la source. Or, le même nombre de coïncidences différées qu'en présence de la source a été obtenu (aux erreurs expérimentales près).

Des mesures de coïncidences différées ont été effectuées avec deux compteurs à rayons cosmiques en verre, puis avec le compteur « 4π » (ne présentant pas d'angles vifs) utilisé par Cohen et Barloutaud (fig. 19 *b*) le taux de comptage étant, dans chaque cas, dû uniquement au bruit de fond. Le nombre de coïncidences différées observé était nul dans le premier cas : dans le deuxième quelques coïncidences étaient enregistrées dans la première marche, en nombre très inférieur à ce qui était produit par notre compteur.

Nous avons établi, par ailleurs, que ce phénomène n'était pas dû à une éventuelle photosensibilité de notre compteur. L'interprétation que nous proposons pour l'expliquer est la suivante : si une ou deux particules cosmiques traversent simultanément les deux compteurs hémi-cylindriques, il se peut que l'un soit traversé dans une région telle que A (où règne un champ suffisant pour entraîner immédiate-

ment des ions formés), alors que l'autre ne le soit que dans une région telle que B, où règne un champ faible : il est très plausible que les ions produits en B ne donnent alors lieu à une impulsion que plusieurs microsecondes après leur production. Le compteur de Cohen ne présentant pas d'angle vif tel que B, ce temps perdu n'y existe pas. Les coïncidences observées avec ce dernier compteur, dans la première « marche », sont sans doute dues aux fluctuations de retard de chaque demi-compteur qui peuvent, en raison des dimensions, atteindre plusieurs dixièmes de microseconde.

Nous avons signalé ce fait parce qu'il est bon de ne pas l'oublier lorsqu'on doit construire des compteurs en vue de mesures de coïncidences : de tels retards, peu gênants lorsqu'on se borne à effectuer des numérations, peuvent devenir une source d'erreurs dès que se posent des problèmes de détermination de temps.

2.3. Mesure précise de la période d'un état métastable déjà connu $^{181}Ta^*$.

2.3.1. **Renseignements bibliographiques.** — L'état métastable de ^{181}Ta, dont la période est voisine de 20 microsecondes, a été découvert par De Benedetti et Mc Gowan (1946), qui effectuaient des mesures de coïncidences différées entre les particules bêta et les électrons de conversion émis par du hafnium irradié par des neutrons thermiques. Ces auteurs ont évalué à 22 μs. environ la période de cet état métastable, alors que la valeur publiée par Bunyan (1948 et 1949) est : 20,1 $\pm$ 0,7 μs.

En plus des rayonnements de période assez courte ($^{179}Hf^*$: 19 sec. et $^{180}Hf^*$: 5,5 h.), l'activation du hafnium par des neutrons thermiques donne naissance aux rayonnements de ^{175}Hf (période 70 jours, capture K) et de ^{181}Hf (période 45 jours, émission β).

Les trois principaux types de schémas proposés pour ce dernier, et représentés dans la figure 20, sont les suivants : celui de Chu (1949), celui de Fuller (1950) et celui de Mc Gowan (1951).

La figure 21 indique, par ailleurs, le schéma de la capture K de ^{175}Hf, publié par Burson (1951).

L'ensemble du travail effectué par nous sur l'état métastable de $^{181}Ta^*$, dont certaines parties sont résumées ci-après, est publié par ailleurs (référence II).

2.3.2. **Mesures effectuées.** — La détermination de la période de $^{181}Ta^*$ a été effectuée par mesures de coïncidences différées $\beta - e^-$ (fig. 13) et $\beta - \gamma$ (fig. 14) utilisant une source de hafnium naturel irrradié par neutrons thermiques. Dans les limites de la précision des expériences, les valeurs obtenues dans des conditions expérimen-

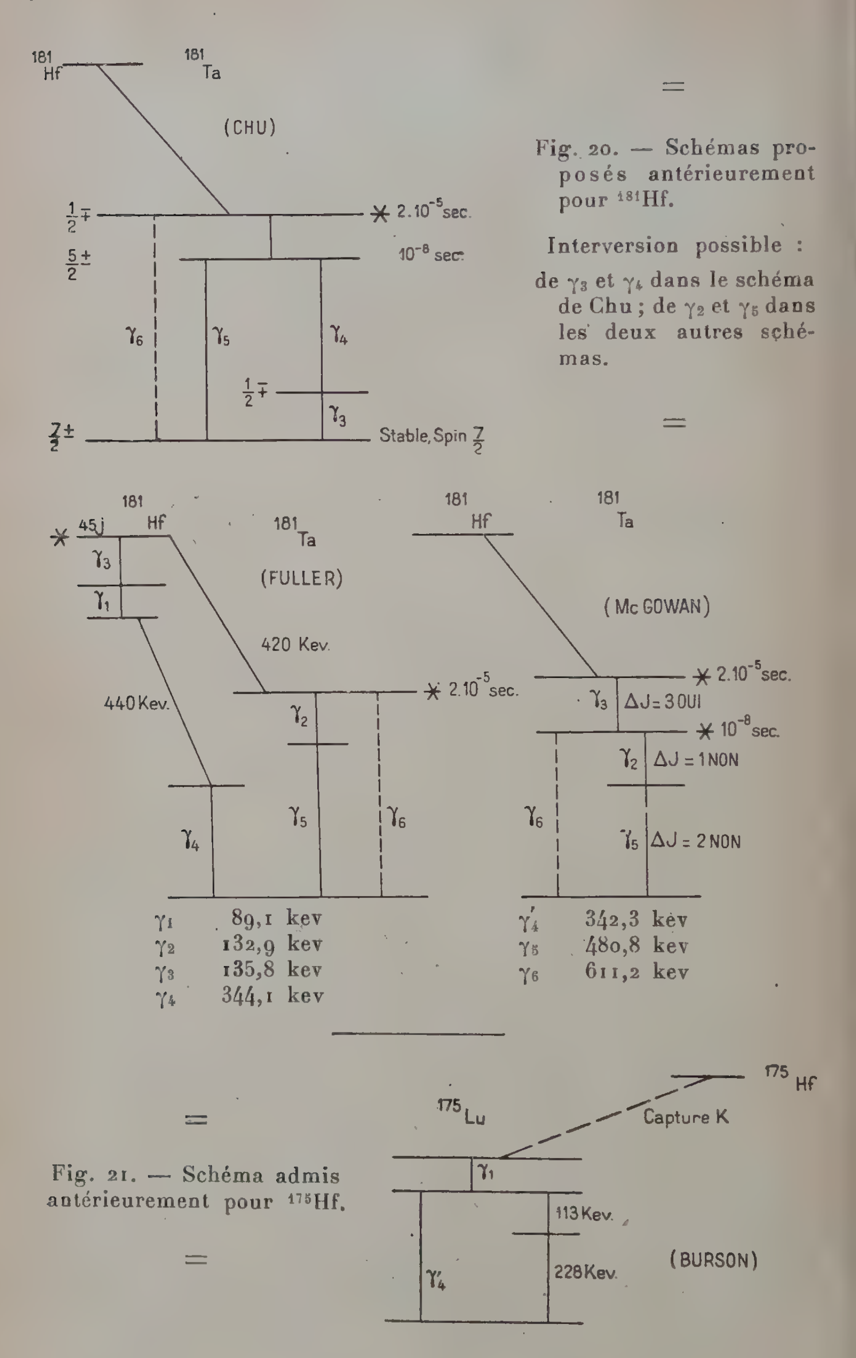


Fig. 20. — Schémas proposés antérieurement pour ^{181}Hf.

Interversion possible : de γ_3 et γ_4 dans le schéma de Chu ; de γ_2 et γ_5 dans les deux autres schémas.

Fig. 21. — Schéma admis antérieurement pour ^{175}Hf.

tales variées sont concordantes et ne dépendent pas de la composition énergétique des rayonnements enregistrés.

La valeur adoptée, à partir des mesures les plus précises (coïncidences différées $\beta - e^-$) est la suivante :

$$17{,}2 \pm 0{,}2 \ \mu s.$$

2.3.3. **Interprétation de l'écart par rapport aux valeurs publiées antérieurement.** — Cette valeur est nettement inférieure aux valeurs

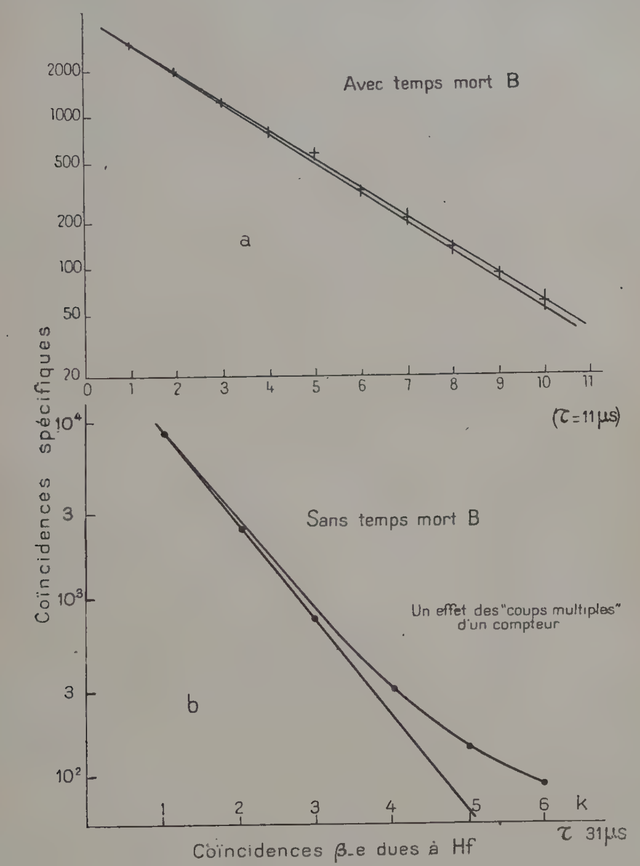


Fig. 22. — L'un des exemples d'erreur due aux « coups multiples » de compteurs.

publiées par De Benedetti (1946) et Bunyan (1948, 1949). Or, ces auteurs ne disent pas avoir tenu compte des « coups multiples » de leurs compteurs Geiger-Müller, alors que dans nos mesures, les pré-

cautions indiquées précédemment (2.2.1) avaient été respectées, ce qui donnait des résultats expérimentaux représentés par des graphiques ayant l'allure du graphique *a* de la figure 22. Par contre, une mesure effectuée sans imposer un temps mort au compteur B a donné des résultats représentés par le graphique *b*. En raison de la précision insuffisante de leurs mesures, les auteurs précités ont pu ne pas mettre en évidence la concavité de la courbe, et tracer une droite de pente trop faible.

Cette expérience montre que le sélecteur utilisé est capable de résoudre la superposition de deux distributions en temps, correspondant à des retards de même ordre de grandeur.

2.4. Dosage radioactif du hafnium 181 en présence d'autres radio-éléments.

Des essais ont montré que, dans le compteur double décrit précédemment (2.1.1), le nombre de coïncidences différées est de l'ordre de 5 à 10 o/o du taux de comptage mesuré dans 4π suivant la méthode mise au point par R. Cohen (Thèse), si on utilise des sources de hafnium pauvres en zirconium (déposées sur un support de 1 à 2 mg./cm^2) de masses superficielles variant de moins de 1 mg./cm^2 à quelques milligrammes par centimètre carré.

Du nombre mesuré de coïncidences différées, on peut ainsi déduire le taux de comptage dans 4π dû au hafnium, en présence d'autres rayonnements. Il a ainsi été possible de déceler facilement une proportion 10^{-3} de hafnium dans le zirconium, dans des conditions telles que la mise en évidence d'une proportion de 10^{-5} ne doit pas présenter de difficultés insurmontables. Ces mesures étaient destinées à contrôler les progrès d'une méthode de séparation du hafnium et du zirconium étudiée par Mlle Schonberg (du laboratoire de M. Huré, au Commissariat à l'Energie atomique).

Il est à remarquer que la limite de sensibilité de la spectrographie optique correspond à une proportion 10^{-4} de hafnium dans le zirconium, et que les méthodes d'analyse chimique sont impraticables pour de telles proportions.

2.5. Recherche d'états métastables de vie courte.

2.5.1. **Etats métastables créés lors d'une radioactivité β.** — 2.5.1.1. Cette série d'expériences est de même nature que les travaux effectués à grande échelle par De Benedetti (1946, 1947, 1948) et Bunyan (1948, 1949).

Les mesures effectuées ont été surtout des mesures de coïncidences

différées $\beta - e^-$ (le compteur double a été décrit dans le paragraphe 2.1.1) et parfois des mesures de coïncidences différées $\beta - \gamma$ utilisant, comme détecteur de γ, un compteur Geiger-Müller ou un compteur à scintillateur de stilbène (2.1.2).

2.5.1.2. *Interprétation des résultats négatifs.* — Un résultat négatif (pas de coïncidences différées spécifiques décelables) signifie que leur nombre est trop faible par rapport au nombre de coïncidences fortuites.

Il est raisonnable d'admettre que les coïncidences différées spécifiques ne sont pas décelables lorsque le nombre total de ces coïncidences (réparties sur toutes les marches du signal-chronomètre) est inférieur au nombre calculé de coïncidences fortuites par marche.

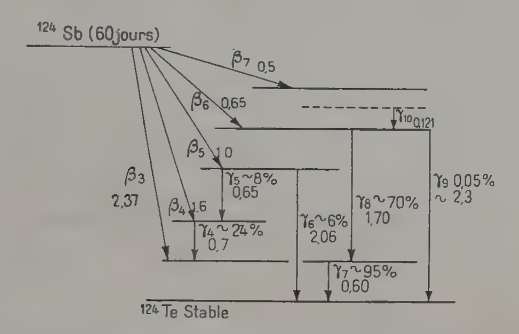


Fig. 23. — Schéma de ^{124}Sb. Les deux β les plus rares sont β_4 et β_5 (un peu moins de 10 o/o des désintégrations). Les pourcentages indiqués pour les γ sont fondés sur l'adoption de 0,95 comme probabilité de γ_7 par désintégration.

Une telle situation peut correspondre soit au fait que le nombre d'états métastables créés dans la source est trop faible par rapport au nombre des phénomènes auxquels l'état métastable ne prend aucune part, soit que les rayonnements A et B l'intéressant sont enregistrés avec un rendement insuffisant.

Suivant les cas, un résultat négatif peut être interprété de façon plus ou moins précise. A titre d'exemple, considérons l'ensemble des rayonnements émis par ^{124}Sb de période 60 jours, dont le schéma de transformation le plus communément admis est reproduit par la figure 23.

A l'aide du compteur double (2.1.1) nous n'avons pu mettre en évidence de coïncidences différées spécifiques entre rayonnements électroniques. Essayons de tirer, de ce résultat négatif, des conclusions concernant les deux cas très différents des transitions désignées par γ_7 (600 kev) et γ_{10} (121 kev).

2.5.1.2.1. Le rayonnement γ_7 est émis par le premier état excité de ^{124}Te, et enregistré par le compteur B avec un rendement k_B voisin de 10^{-3} (en tenant compte de la géométrie, du nombre d'électrons de conversion interne et du fait que la quasi-totalité des transformations β de ^{124}Sb aboutit à cet état excité). D'autre part, k_A est voisin de 0,5. Le nombre de coïncidences β — e^- spécifiques de cet état est donc $5.10^{-4}\ n_0$, n_0 étant ici pratiquement égal au nombre n de désintégrations de ^{124}Sb. D'autre part, les taux de comptage des compteurs A et B sont de l'ordre de n impulsions par unité de temps, et l'ordre de grandeur du nombre de coïncidences fortuites par marche de durée τ est donc $n^2\tau$. Le rapport du nombre total de coïncidences spécifiques au nombre de fortuites, calculé d'après les renseignements bibliographiques, est donc $\approx 5.10^{-4}/n\tau$. En raison des taux de comptages utilisés, nous pouvons affirmer que les coïncidences différées spécifiques doivent être décelables si l'état intéressé de ^{124}Te a une période assez faible pour pouvoir être mise en évidence avec une durée de marche τ de quelques centaines de microsecondes. Mais elles ont pu nous échapper si la période est supérieure à cet ordre de grandeur : faisons maintenant intervenir à nouveau les renseignements bibliographiques qui indiquent (Beyster, 1950) que des coïncidences « instantanées » (pouvoir de résolution de l'ordre de la microseconde) ont été mises en évidence entre β_3 et γ_7 : ceci exclut la possibilité que l'état de ^{124}Te émettant γ_7 ait une vie moyenne de quelques dizaines de microsecondes, car le nombre de coïncidences « instantanées » décelées avec un pouvoir de résolution très court serait alors trop faible pour être décelable (ce nombre de coïncidences peut être plus important si l'état métastable a une période plus faible).

A partir des résultats de nos expériences et des renseignements bibliographiques, nous concluons donc que *la période de l'état de* ^{124}Te *émettant* γ_7 *est inférieure à 1* μ*s.*

2.5.1.2.2. γ_{10}. — Les électrons de conversion correspondant à cette transition ont été observés, mais son abondance n'est pas connue et elle n'a pu être placée dans le schéma représenté par la figure 23, faute de renseignements suffisants donnés par les mesures de coïncidences.

Dans ce cas, l'absence de coïncidences différées spécifiques décelables entre deux compteurs β Geiger-Müller est plus difficile à interpréter.

Si on admet encore 1/2 comme rendement de détection, par le compteur A, de la naissance de l'état nucléaire émettant γ_{10}, le nombre de coïncidences spécifiques de cet état est de l'ordre de $n_{10}/4$ (où n_{10} est le nombre d'électrons de γ_{10} émis par unité de temps), le nombre de coïncidences fortuites par marche étant encore $n^2\tau$. Seule la connaissance de n_{10}/n (nombre moyen d'électrons de conversion de γ_{10} par β

de ^{124}Sb) permettrait une interprétation plus précise. Nous devons, pour l'instant, nous limiter à dire que, si l'état émettant γ_{10} a une période de l'ordre de τ, le rapport n_{10}/n est inférieur à une certaine limite.

2.5.1.2.3. Il existe enfin des cas extrêmes tel que celui des rayonnements de période longue de ^{152}Eu et ^{154}Eu, dont le spectre est très mal connu : nous ne pouvons guère, dans ces cas, que constater l'absence d'un état métastable *décelable*, sans pouvoir dire si ce fait est dû à une absence *réelle* d'état métastable, à la grande valeur de la période d'un tel état, à sa rareté, ou à la faible valeur du rendement avec lequel est enregistrée sa naissance (dans le cas d'une capture K, par exemple) ou sa mort (dans le cas où il s'agit d'un rayonnement γ peu converti).

2.5.1.3. *Etudes de rayonnements avec composantes molles.* — 2.5.1.3.1. ^{82}Br$_{35}$ *(35 heures).* — Les sources étaient préparées par évaporation d'une solution de brome actif (extrait par effet Szilard), après une décroissance assez longue pour éliminer l'activité de 4,4 heures.

Le support était constitué soit par une feuille de cuivre épaisse de 5 μ, soit par une feuille d'aluminium de 1 mg./cm^2.

Des mesures de coïncidences différées β — e^- ont été effectuées dans un compteur double, avec des « durées de marche » τ de 1 μs. à 1 120 μs. : pour cette dernière valeur de τ, les taux de comptage des deux compteurs étaient de l'ordre de 10/sec.

Ces mesures permettent d'affirmer, en se fondant sur les abondances publiées par Siegbahn, qu'aucun des états de ^{82}Kr mis en cause n'a une vie moyenne de quelques microsecondes.

Mais il ne peut être exclu à partir de nos seules mesures que, parmi les γ les plus rares signalés par Siegbahn, il y en ait qui soient émis par un état dont la période est de l'ordre de 10^{-4} sec. au minimum.

D'autre part, si les raies électroniques molles (d'énergie de l'ordre de 100 kev) sont émises par des états de ^{82}Kr, il est peu probable que ces états puissent avoir une période d'ordre de grandeur inférieur à 1 μs.

Berthelot (1951) ayant montré que l'état de période 35 heures n'était pas un état métastable de ^{82}Br, Reynolds (1950) que ^{82}Br ne se transformait probablement pas par capture K et Berthelot (1944) que les raies molles n'étaient en coïncidence « instantanée » ($<$ 2,3 μs.) ni entre elles, ni avec les β de ^{82}Br, il reste les deux possibilités suivantes : ou elles sont émises par un ou deux états de ^{82}Kr, ayant tous deux une période supérieure à quelques centaines de microsecondes, ou elles n'existent pas réellement dans le rayonnement de ^{82}Br.

2.5.1.3.2. ^{99}Tc$_{43}{}^*$ *(6 heures).* — Nous avons utilisé des sources de ^{99}Tc* (6 heures) séparé chimiquement du molybdène actif par formation

d'un complexe avec le chlorure de tétraphénylarsénium et dissolution de ce complexe par le chloroforme. L'extraction chimique était effectuée par Mlle Leprat, du laboratoire de M. Fisher (Commissariat à l'Energie atomique).

Les sources utilisées étaient préparées par évaporation d'une goutte de solution chloroformique sur un support d'aluminium de 0,5 mg./cm².

Des mesures de coïncidences différées entre électrons ont été effectuées à l'aide d'un compteur double, pour des valeurs de τ allant de 3,5 µs. à 270 µs. ; le compteur détectant le rayonnement mou était connecté successivement à l'entrée A et à l'entrée B du sélecteur.

Le rapport des taux de comptage des deux compteurs était de l'ordre de 2,5.

Ces mesures n'ont pas révélé de coïncidences différées spécifiques.

Des mesures de coïncidences différées $\beta - \gamma$ ont été effectuées avec le même compteur double, un des compteurs n'étant séparé de la source par aucun écran, l'autre en étant séparé par une épaisseur d'or suffisante pour arrêter les électrons émis par ^{99}Tc. Ces mesures n'ont pas révélé de coïncidences différées $\gamma - e^-$ ou $e^- - \gamma$.

Enfin, des mesures de coïncidences instantanées, effectuées avec le même compteur, en collaboration avec Mme Papineau, ont montré l'existence de coïncidences entre : d'une part un rayonnement arrêté par 0,15 mg./cm² d'aluminium, d'autre part des γ ou des électrons plus énergiques (cf. Medicus, 1951).

Nous concluons de ces mesures que les transitions de 1,8 kev et 141,2 kev dans ^{99}Tc sont en cascade, l'état intermédiaire ayant une période d'ordre de grandeur $<$ 1 µs.

2.5.1.3.3. *Europium 152 et 154*. — La source utilisée par nous était un dépôt de poudre fine, fixé sur la mince couche de gomme d'une bande de cellophane adhésive et recouvert d'une feuille d'aluminium battu (0,2 mg./cm²).

Le seul résultat dont il soit possible de faire état s'exprime en disant que, s'il existe un état métastable dont la période est de l'ordre de 1 µs., le nombre d'électrons différés n'excède pas 10^{-5} du nombre total d'électrons émis par la source ; cette proportion limite est portée à 10^{-3} pour un état métastable de période voisine de 100 µs.

2.5.1.3.4. ^{60}Co *(5 ans)*. — L'existence d'une composante molle dans le rayonnement d'électrons a été signalée par Duquesne, Kayas et Renard (1950). D'après leurs mesures, il est douteux que cette composante molle soit en coïncidence « instantanée » avec d'autres électrons.

Nous avons effectué des mesures de coïncidences différées entre électrons : il en ressort que, si le rayonnement électronique mou est émis par un état métastable de ^{60}Ni, sa période n'est pas de l'ordre de grandeur de 1 µs. à quelques centaines de microsecondes.

2.5.1.4. *Isoméries de type 2.*

2.5.1.4.1. $^{77}Ge_{32}$ *(12 heures).* — Nous avons utilisé un dépôt, par évaporation thermique de 1,5 mg./cm² de germanium sur une feuille d'aluminium épaisse de 0,5 mg./cm². Ce dépôt était irradié pendant plusieurs heures dans la pile de Châtillon, à une puissance de 20 kilowatts.

Des mesures de coïncidences différées entre électrons ont été effectuées dans un compteur double, en utilisant une source où prédominait l'activité de période 12 heures. Ces mesures ont montré que la proportion d'électrons différés, dans le rayonnement total, n'excédait pas quelques 10^{-4} pour une vie moyenne de quelques microsecondes, quelques 10^{-2} pour 100 μs. environ. Or, le coefficient de conversion de la transition de 500 kev dans ^{77}As est *au moins* 5.10^{-4} (type E1) ou 10^{-3} (type E2 ou M1), d'après les tables de Rose. On peut donc affirmer que l'état excité à 500 kev de ^{77}As n'a pas une vie moyenne de l'ordre de quelques microsecondes. L'existence de coïncidences instantanées $\beta - \gamma$ dans le rayonnement de ^{77}Ge montre que l'ordre de grandeur de cette vie moyenne est inférieur à 1 μs.

2.5.1.4.2. $^{115}Cd_{48}$ *(2,4 jours).* — Dans des conditions convenables d'irradiation, nous avons vérifié que l'action des neutrons thermiques sur le cadmium laisse subsister presque exclusivement l'activité de période 2,4 jours de ^{115}Cd, l'autre état de ^{115}Cd (de période 43 jours) se manifestant par une activité négligeable.

Les sources utilisées étaient obtenues par irradiation à la pile d'un dépôt électrolytique de cadmium (3 mg./cm² environ) sur une feuille d'aluminium épaisse de 20 microns.

Nous avons effectué des mesures de coïncidences différées entre électrons.

Elles ont montré que, s'il y avait un état métastable de période courte dans ^{115}In, la proportion d'électrons différés détectables dans le rayonnement total était inférieure à 10^{-3} pour une vie moyenne de l'ordre de 10 μs., inférieure à quelques 10^{-5} pour une vie moyenne de l'ordre de la microseconde.

La source était séparée du compteur B par une feuille d'aluminium battu de 0,15 mg./cm² dans le premier cas, par une feuille d'or battu de 1 mg./cm² dans le deuxième cas.

Sans pouvoir donner de précisions en raison de la connaissance insuffisante des rayonnements émis par ^{115}Cd, il est cependant possible d'affirmer que, parmi les états excités de ^{115}In, ceux qui sont formés dans une proportion supérieure à quelques o/o par radioactivité de ^{115}Cd n'ont pas une période d'ordre de grandeur comprise entre 1 μs. et quelques dizaines de microsecondes.

2.5.1.5. *Autres cas.*

2.5.1.5.1. $^{80}Br_{35}$ *(4,4 heures).* — Les sources étaient préparées dans les conditions déjà exposées dans le paragraphe 2.5.1.3.1 (effet Szilard).

Des mesures de coïncidences différées entre électrons ont montré que l'état intermédiaire entre les transitions de 49 et 37 kev ne peut avoir une période de l'ordre de quelques microsecondes que si la transition de 37 kev est assez peu détectable (coefficient de conversion nettement inférieur à 1 o/o). La valeur expérimentale de ce coefficient de conversion exclut cette possibilité. Par ailleurs, Berthelot (1944) a observé des coïncidences instantanées entre ces deux transitions (avec un pouvoir de résolution de 2,3 μs.), ce qui exclut la possibilité d'une vie moyenne élevée de l'état intermédiaire : la vie moyenne de cet état est donc faible devant 1 μs.

2.5.1.5.2. $^{75}Ge_{32}$ *(82 minutes).* — La source était la même que celle qui a servi à étudier l'activité de période 12 heures. Elle était utilisée immédiatement après une irradiation d'une heure dans le canal axial de la pile (flux de neutrons élevé) ; la décroissance indique la présence d'une très forte proportion de l'activité de 82 minutes.

Les mesures de coïncidences différées entre électrons ont montré que la proportion des électrons différés dans le rayonnement total est inférieure à quelques 10^{-4} si l'état métastable éventuel a une vie moyenne de l'ordre de 1 à quelques dizaines de microsecondes, à quelques 10^{-2} s'il a une vie moyenne de l'ordre de quelques centaines de microsecondes.

Notons que, d'après les références bibliographiques, la transformation β de ^{75}Ge semble aboutir directement à l'état fondamental de ^{75}As.

2.5.1.5.3. $^{122}Sb_{51}$. — Les sources utilisées (de masse superficielle totale voisine de 2 mg./cm²) étaient préparées par évaporation thermique d'antimoine sur un support d'aluminium. Elles étaient, pour l'étude de ^{122}Sb, utilisées dans les 48 heures suivant une irradiation de 2 ou 3 jours : la décroissance révèle que l'activité de 2, 8 jours est de beaucoup la plus importante dans ces conditions.

Les mesures de coïncidences différées entre électrons montrent que la proportion d'un éventuel rayonnement d'électrons différés au rayonnement électronique total a une limite supérieure qui va de quelques 10^{-5} (pour un éventuel état métastable de vie moyenne de l'ordre de la microseconde) à 10^{-2} (pour une vie moyenne de l'ordre de la milliseconde). Le fait que Mandeville (1948) ait observé des coïncidences instantanées βγ limite à quelques microsecondes ou quelques dizaines de microsecondes, au maximum, la vie moyenne de l'état de ^{122}Te excité à 570 kev. Nos mesures montrent ainsi que

cette vie moyenne ne peut être de cet ordre de grandeur que si le spectre β de 1,36 Mev est assez rare devant celui de 1,94 Mev (moins de quelques o/o), ce qui paraît invraisemblable d'après les renseignements (d'ailleurs imprécis) publiés sur le rayonnement de ^{122}Sb.

2.5.1.6. *Etats métastables déjà signalés, mais d'existence douteuse.*

2.5.1.6.1. $^{124}Te_{52}^{*}$ (de période voisine de 1 milliseconde) (formé par radioactivité β^- de ^{124}Sb, de période 60 jours). — L'existence de cet état métastable a été signalée par Hirzel (1947), qui a effectué des mesures de coïncidences différées entre les rayonnements électroniques de ^{124}Sb. Elle a été infirmée par De Benedetti et par Bunyan.

La source utilisée était préparée par évaporation thermique d'antimoine sur un support d'aluminium de 0,5 mg./cm², suivie d'une irradiation d'un mois environ dans la pile de Châtillon. Il a été vérifié que, après une décroissance suffisante, la période était voisine de 60 jours. L'activité observée montrait que la masse superficielle d'antimoine dans la source était nettement inférieure à 1 mg./cm².

Des mesures de coïncidences différées entre électrons ont été effectuées, avec cette source, dans un compteur double. Les taux de comptage étant de l'ordre de 30 par seconde, ces mesures n'ont pas révélé de coïncidences différées spécifiques pour des valeurs de τ allant de 1 μs. à 550 μs. Ce résultat signifie que la proportion du nombre d'électrons différés est inférieure à quelques 10^{-5} si l'état métastable éventuel a une période de l'ordre de la microseconde, à quelques o/o s'il a une période de l'ordre de la milliseconde.

Cette limite est ramenée à moins de 10^{-3} par une mesure effectuée avec une source aussi peu intense que le permet le bruit de fond des détecteurs (référence I). L'interprétation de ces résultats a été donnée à titre d'exemple (2.5.1.2).

2.5.1.6.2. $^{141}Pr_{59}^{*}$ de période 70 μs. (formé par radioactivité β^- de $^{141}Ce_{58}$, de période 28 jours). — L'existence de cet état métastable a été signalée par Hirzel (1947), qui a effectué des mesures de coïncidences différées entre les rayonnements électroniques de ^{141}Ce. Elle a été infirmée par De Benedetti et par Bunyan.

Nous avons utilisé deux sortes de sources : les unes étaient formées de poudre fine d'oxyde de cérium irradié à la pile, déposée sur un support d'aluminium, et fixée par une goutte d'une solution très diluée de collodion.

D'autres sources étaient préparées à partir d'une solution extraite de produits de fission de l'uranium, dont une goutte était évaporée sur une feuille de 2,5 mg./cm² d'or.

Des mesures de coïncidences différées électron-électron et électron-photon ont été effectuées avec le premier type de source (oxyde de cérium irradié par des neutrons). Ces mesures négatives sont diffici-

lement interprétables de façon précise, mais la comparaison avec les résultats positifs donnés par ^{181}Hf, dans des conditions analogues, montre que le γ d'énergie voisine de 145 kev n'est pas différé avec une période de 70 μs., si le schéma de Ter-Pogossian (1949) est exact.

Des mesures de coïncidences différées entre électrons ont été effectuées dans un compteur double, avec une source extraite des produits de fission de l'uranium. Les taux de comptage étant voisins de 18/sec. (voie A) et 34/sec. (voie B), les mesures montrent que la proportion maxima d'électrons différés par rapport au rayonnement total de la source varie de quelques 10^{-5} (pour une période de l'ordre de la microseconde) à quelques o/o (pour une période de l'ordre de la milliseconde).

L'état qui subit la transition d'énergie voisine de 145 kev (convertie à 20 o/o environ) a donc une période supérieure à quelques centaines de microsecondes. On ne peut rien dire sur la période de l'état qui subit la transition (rare) d'énergie voisine de 300 kev, dont l'existence est d'ailleurs niée par Keller (1951).

2.5.1.6.3. $^{46}Ti_{22}^{*}$ de période 13 μs. (formé par radioactivité β^- de ^{46}Sc, de période 85 jours). — L'existence de cet état a été signalée par Nag (1949 et 1950), à la suite de mesures de coïncidences différées γ-γ et β-γ (avec des β d'énergie supérieure à 0,36 Mev), en utilisant des compteurs Geiger-Müller.

Nous avons utilisé une source constituée par un dépôt d'oxyde de scandium irradié à la pile. L'examen de la courbe d'absorption des électrons émis par cette source n'a pas permis de mettre en évidence des électrons d'énergie supérieure à 0,36 Mev (Mesures effectuées par M. Putz, travailleur hollandais en stage au Commissariat à l'Energie atomique).

Nous avons effectué des mesures de coïncidences $\beta\gamma$ dans les conditions suivantes : les γ étaient détectés par un compteur à scintillations, les β par un compteur Geiger-Müller en forme de cloche (fenêtre de 10 mg./cm^2 d'aluminium).

Une série de mesures, effectuées avec $\tau = 11$ μs., a donné un résultat négatif, la probabilité pour qu'une impulsion du compteur β soit suivie de l'émission d'un photon différé, détecté par le compteur γ, étant inférieure à 10^{-4} (Les β étaient filtrés soit par la fenêtre du compteur Geiger-Müller, soit par un écran de 200 mg./cm^2 d'aluminium).

Une évaluation grossière donne 1 o/o comme ordre de grandeur du rendement avec lequel le compteur à fluorescence enregistrait des gamma d'énergie voisine de 1 Mev, émis par la source. Dans ces conditions, il y aurait moins de 1 o/o des désintégrations de ^{46}Sc qui seraient suivies d'un γ différé.

D'autres mesures, où les γ étaient détectés par un compteur Geiger-Müller muni d'un écran de plomb (conditions expérimentales voisines de celles de Nag) ont également donné des résultats négatifs. Il en est de même des mesures de coïncidences différées γ-γ effectuées avec deux compteurs Geiger-Müller.

Il est possible que les coïncidences différées observées par Nag soient dues à une impureté du scandium. Il est également possible qu'elles soient dues à ^{46}Sc et nous aient échappé ; mais de toute façon le schéma proposé par Nag pour la désintégration de ^{46}Sc a fort peu de chances d'être exact, et le rayonnement différé pourrait être un rayonnement plus rare, qui aurait échappé à nos mesures de coïncidences différées et aux mesures de spectrographie magnétique effectuées par d'autres auteurs (1).

2.5.2. **Etats métastables du noyau formé par capture d'un neutron par un noyau stable.** — 2.5.2.1. Cette catégorie de noyau n'a, jusqu'à maintement, pratiquement pas été prospectée, à part de rares cas (voir notamment Sala, 1948).

La naissance d'un état métastable éventuel est synchrone avec l'émission de γ très énergiques (Muehlause, 1950 ; Hamermesh, 1950), enregistrés par un détecteur approprié déclenchant le signal-chronomètre.

2.5.2.2. *Dispositif expérimental.* — Il est représenté schématiquement par la figure 24.

L'un des détecteurs était toujours un compteur Geiger-Müller à fenêtre de mica de 2 mg./cm² ou à fenêtre de 10 mg./cm² d'aluminium. Ce compteur pouvait être transformé éventuellement en un compteur gamma par l'adjonction d'un écran de plomb.

L'autre était, soit un compteur Geiger-Müller analogue à fenêtre de 10 mg./cm² d'aluminium, soit un compteur à scintillateur de stilbène.

2.5.2.3. *Conditions de visibilité d'un état métastable.* — Soient ε la probabilité pour qu'un état métastable soit créé à la suite de la capture d'un neutron, et m_0 le nombre de neutrons capturés par la cible par unité de temps. Le nombre d'états métastables créés par unité de temps est alors :

$$n_0 = m_0\varepsilon.$$

Soient :

k_A le rendement avec lequel le détecteur A enregistre la transition de l'état initial (dans lequel le noyau est formé par la capture d'un neutron) à l'éventuel état métastable ;

(1) Des expériences, effectuées sur le principe exposé dans 3.1., confirment nos premiers résultats. Cf. Koïcki, Ballini, Chaminade, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1953, **236**, 1155.

k_B le rendement avec lequel le détecteur B enregistre la transition de l'état métastable à l'état fondamental.

Le nombre de coïncidences différées spécifiques enregistrées par unité de temps est alors :

$$k_A k_B n_0 = k_A k_B m_0 \varepsilon.$$

Si n_A et n_B sont les taux de comptage totaux des détecteurs A et B, et si τ est la durée de marche, le rapport :

$$R = \frac{k_A k_B m_0 \varepsilon}{n_A n_B \tau}$$

représente le rapport du nombre total de coïncidences différées spécifiques (dans un nombre illimité de marches) au nombre de coïncidences fortuites dans une marche.

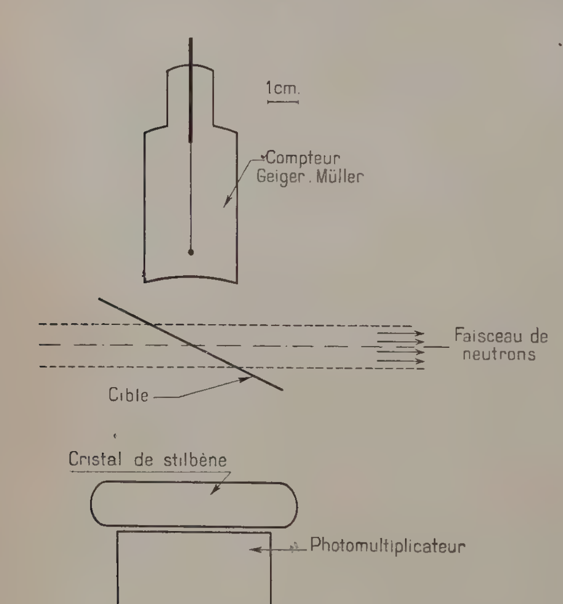


Fig. 24. — Schéma du dispositif installé à la sortie d'un canal de la pile.

On peut raisonnablement admettre que les coïncidences différées ne pourront être décelées que si $R > 1$, c'est-à-dire si :

$$k_B \varepsilon > \frac{n_A n_B \tau}{k_A m_0}.$$

On connaît n_A, n_B et τ : si l'on sait en outre déterminer grossièrement l'ordre de grandeur de $k_A m_0$, on peut en déduire, en cas de résultat négatif (pas de coïncidences différées décelables), une limite supérieure de k_B (en ordre de grandeur).

Admettons que le détecteur A enregistre avec le même rendement global (sous forme de γ de capture) les transitions de l'état initial à l'état fondamental et les transitions de l'état initial à l'état métastable éventuel.

Nous avons ainsi :

$$k_A m_0 \# n_A - n_{A0}.$$

n_A est le taux de comptage total du détecteur A lorsque la cible est soumise à l'action du faisceau de neutrons et lorsque des dispositions sont prises pour que le détecteur ne reçoive que des photons. n_{A_0} est son taux de comptage lorsque la cible est soustraite à l'action du faisceau de neutrons, soit en interceptant ce dernier par l'interposition d'une plaque d'araldite chargée de carbure de bore, soit en retirant la cible.

Pour améliorer le rapport du nombre d'éventuelles coïncidences différées spécifiques au nombre de coïncidences fortuites, il a été tenu compte des conclusions des calculs exposés par ailleurs (référence I), notamment en ce qui concerne la limitation par le bruit de fond des détecteurs : pour une puissance donnée de la pile, l'intensité de la source dépend de l'épaisseur de la cible, le taux de comptage sans cible jouant le rôle de bruit de fond.

L'idéal serait de travailler avec une cible très mince, de façon à détecter des rayonnements peu pénétrants (par exemple des électrons de conversion). La durée des mesures les rend alors impraticables, et on est conduit soit à augmenter encore la puissance de la pile au risque de s'écarter des conditions optima, soit à augmenter simultanément l'épaisseur de la cible et la puissance de la pile.

En fait, nous avons presque toujours utilisé la puissance de régime maxima de la pile (une dizaine de kilowatts), en choisissant autant que possible l'épaisseur optima de la cible.

Dans certains cas nous avons travaillé avec une puissance plus faible de la pile et une cible plus mince, lorsque l'élément constituant cette dernière (le samarium par exemple) avait une section efficace élevée.

Pour vérifier dans quelle mesure nos conditions expérimentales permettaient la mise en évidence d'un état métastable, les coïncidences différées dues au rayonnement d'une source de hafnium activé ont été décelées à l'aide de deux compteurs Geiger-Müller, dans les mêmes conditions de géométrie, de bruit de fond et de taux de comptage que dans la plupart des expériences effectuées : les coïncidences spécifiques étaient 15 fois plus nombreuses qu'il était nécessaire pour qu'elles soient décelables.

2.5.2.4. *Choix des cibles étudiées.* — Des considérations d'intensité de source nous ont contraint à nous limiter aux éléments dont la section efficace était assez élevée, de façon à obtenir des taux de comptage, dus à la présence de la cible, qui soient à peu près du même ordre que les taux de comptage en l'absence de la cible, la pile étant en fonctionnement. En fait, les éléments étudiés ont été, à part quelques exceptions, ceux dont la section efficace atomique était au moins de quelques dizaines de barns.

2.5.2.5. *Résultats.* — Dans aucun cas, des coïncidences différées spécifiques d'un état métastable n'ont été mises en évidence. Les conditions étaient d'ailleurs telles que des états métastables de période supérieure à quelques centaines, et parfois à quelques dizaines de microsecondes, étaient fondamentalement indécelables.

L'interprétation des résultats négatifs conduit à une limite supérieure pour le produit εk_B, où ε est la probabilité pour qu'une capture de neutron donne lieu à la formation d'un état métastable ayant une période d'un ordre de grandeur donné, et où k_B est le rendement avec lequel le détecteur « chronométré » enregistre la désexcitation de cet état métastable (de l'ordre de 1 à 2 o/o dans le meilleur des cas, pour une transition très convertie, donnant naissance à des électrons peu autoabsorbés dans la cible).

La méconnaissance de la partie molle des rayonnements de capture de neutrons thermiques rend impossible une interprétation plus précise.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

2.5.3. **Conclusions de ces recherches d'états métastables.** — Considérés isolément, les résultats de ces deux séries de mesures (2.5.1 et 2.5.2) ne permettraient évidemment pas de conclure à une absence réelle d'états métastables dans le domaine de la microseconde à quelques millisecondes.

Mais ils s'accordent avec une longue série de résultats négatifs obtenus par d'autres auteurs et, actuellement, il existe un « trou » dans la distribution des périodes, entre 20 μs. et 1 seconde environ.

Il est frappant que cette région soit très précisément celle où les coïncidences fortuites peuvent dissimuler le plus facilement les coïncidences spécifiques, chaque fois que l'état métastable intervient assez rarement, ou que sa naissance ou sa mort est enregistrée avec un rendement faible.

Nous avons vu en fait que, dans certains cas, les mesures effectuées n'excluaient pas la présence d'un état métastable, surtout si la période est supérieure à une centaine de microsecondes.

Il convient donc d'être très prudent avant d'affirmer l'absence *réelle* d'états métastables de période comprise entre quelques dizaines de microsecondes et 1 seconde environ.

Voici un exemple de la possibilité d'existence d'états métastables ayant des périodes de cet ordre de grandeur : une étude empirique des connaissances expérimentales actuelles sur l'isomérie nucléaire (référence III) révèle que les transitions isomériques correspondant à certains types de noyaux ont parfois des énergies très voisines : c'est le cas, par exemple, des transitions de période courte dans des noyaux impairs à Z impair, et des transitions E3 dans des noyaux impair-impair.

Or, les résultats récents de spectrographie β mettent fréquemment

TABLEAU I

Elément étudié	Nature de la cible	Détecteur enregistrant le rayonnement différé éventuel	Limite supérieure de εk_B (τ est exprimé en secondes)
Cd	Dépôt électrolytique (∾ 8 mg./cm²) . .	GM (10 mg./cm²)	10 τ.
Co	Feuille métallique de 0,06 mm. . . .	GM (2 mg./cm²)	10 τ.
Eu	Dépôt d'oxyde (∾ 10 mg./cm²). . . .	GM (10 mg /cm²) GM (2 mg /cm²)	10 τ. 20 à 30 τ (pour τ = 100 µs. seulement).
Gd	Dépôt d'oxyde (∾ 10 mg./cm²). . . .	»	15 τ.
Mn	Feuille d'alliage à 10 o/o de nickel épaisse de 0,12 mm.	GM à γ GM (2 mg./cm²)	20 τ (pour τ = 3,5 µs.). 100 τ (pour τ = 100 µs.). 30 τ (pour τ = 275 µs.).
Hg	Dépôt d'oxyde (∾ 10 mg./cm²). . . .	»	15 τ (pour τ = 11 µs).
Au	Feuille métallique (50 mg./cm²) . . .	GM (10 mg./cm²)	100 τ.
Sm	Dépôt d'oxyde (∾ 1 mg./cm²)	GM (2 mg /cm²)	10 τ (au-dessous de 30 µs.). τ (de 100 à 1 000 µs).
Ta	Feuille métallique (0,2 mm.)	»	20 τ (de 0 à 100 µs).

en évidence des transitions peu énergiques : un tel groupe correspondant à des énergies de l'ordre de quelques kev et au même mécanisme que les transitions à partir de l'état métastable de ^{181}Ta (17 μs.) correspondrait à des périodes comprises dans la région de 1 ms. à 1 seconde. Dans ces conditions, l'existence d'états métastables serait très difficile à mettre en évidence.

Les précautions à prendre sont énumérées par ailleurs (référence I) : la principale consiste à utiliser des détecteurs sélectifs en énergie, associés par exemple au montage cité plus loin (3.1 et référence II).

Dans le cas de noyaux formés par réaction nucléaire (cas analogue à celui traité dans 2.5.2), il est souhaitable de rendre périodique la formation des états nucléaires de vie courte : en effet, il est alors possible de soumettre la cible à un jet périodique de projectiles, en utilisant soit un dispositif tel que celui de Vendryès (thèse), soit un accélérateur à impulsions. Des méthodes de ce genre, utilisables seulement au-dessus de 100 μs. environ, présentent deux sortes d'avantages : elles permettent de ne pas courir le risque d'enregistrer la transformation d'autres états métastables que ceux qui sont formés lors de déclenchements du chronomètre ; en outre, dans le cas d'un générateur à impulsions, l'arrêt du générateur pendant la mesure permet une diminution notable du bruit de fond.

3. UNE MÉTHODE D'ÉTUDE DES RAYONNEMENTS D'ÉTATS NUCLÉAIRES DE VIE COURTE

3.1. Utilisation d'un sélecteur d'amplitudes à plusieurs canaux.

Le principal appareil utilisé dans les expériences déjà décrites était un sélecteur de temps à plusieurs canaux, particulièrement apte à étudier une répartition dans le temps de deux phénomènes l'un par rapport à l'autre.

Pour étudier, à l'aide de détecteurs sélectifs en énergie (compteurs à scintillations par exemple) le rayonnement d'une espèce nucléaire de vie courte, il est utile de reporter, du sélecteur de temps au sélecteur d'amplitudes, la puissance d'analyse qui est la principale caractéristique des appareils à plusieurs canaux.

En collaboration avec M. Chaminade, Mme Papineau et Mlle Lesueur, nous avons comparé les γ émis par ^{181}Ta* à l'ensemble de ceux qui sont émis par une source de hafnium (activé par des neutrons thermiques) en utilisant un montage dont voici le principe, voisin de celui déjà utilisé par Brunton (1950) : la figure 25

représentant schématiquement un montage simple de spectrographie γ par compteur à scintillations, supposons que l'amplificateur soit « bloqué » par un moyen quelconque, et puisse être remis en fonctionnement pendant un certain temps, par un signal de déblocage que déclenche une impulsion du compteur Geiger-Müller. Si ce signal est bref et si l'impulsion provenant du compteur à scintillations parvient à l'amplificateur pendant la durée de ce signal (grâce à un léger retard approprié), le sélecteur d'amplitudes n'enregistre que les impulsions du compteur à fluorescence qui coïncident (au pouvoir de résolution près) avec celles du compteur Geiger-Müller.

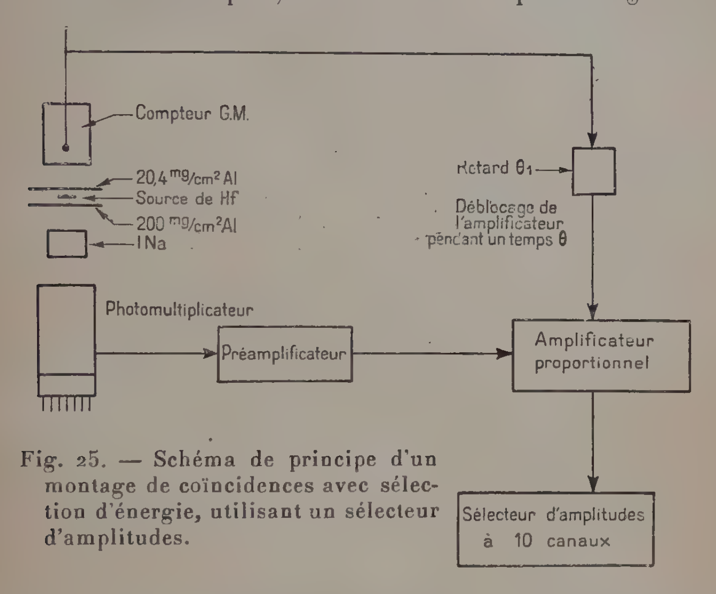


Fig. 25. — Schéma de principe d'un montage de coïncidences avec sélection d'énergie, utilisant un sélecteur d'amplitudes.

Si, par contre, le signal de déblocage (de durée θ) est différé (de θ_1) par rapport à l'instant de l'impulsion du compteur Geiger-Müller, le sélecteur n'enregistre que les impulsions du compteur à scintillations qui ont un retard compris entre θ_1 et $\theta_1 + \theta$ par rapport à une impulsion du compteur Geiger-Müller.

Le sélecteur d'amplitudes enregistre donc deux sortes d'impulsions du compteur à scintillations :

celles qui sont dues aux γ de noyaux excités $^{181}Ta^*$ dont la naissance a été enregistrée par le compteur β ;

celles qui sont dues à une cause quelconque, en coïncidence fortuite avec un signal de déblocage du sélecteur d'amplitudes.

Le montage utilisé est décrit par ailleurs (référence II), ainsi que le détail des expériences effectuées. Le scintillateur est un cristal de INa (Tl).

3.2. Expériences effectuées sur le rayonnement du hafnium naturel irradié par des neutrons thermiques.

Signalons à titre d'exemple la série d'expériences dont les résultats sont représentés graphiquement par la figure 26.

Le nombre d'impulsions comptées par minute dans un des canaux du sélecteur d'amplitudes est représenté par un segment horizontal ayant pour ordonnée ce nombre d'impulsions (porté sur échelle logarithmique), les abscisses des extrémités de ce segment étant les amplitudes d'impulsions correspondant aux limites du canal considéré.

La courbe T représente (bruit de fond déduit) le spectre d'amplitudes des impulsions données par l'ensemble de rayonnement γ de la source, l'ensemble compteur à scintillations-amplificateur-sélecteur fonctionnant normalement.

Les valeurs D représentent les résultats (après déduction des coïncidences fortuites) des mesures effectuées en coïncidences différées (impulsions γ produites avec un retard compris entre θ_1 et $\theta_1 + \theta$ par rapport à une impulsion du compteur β).

En raison de la longue durée des expériences, l'effet de l'évolution des constituants du montage, essentiellement le scintillateur (INa, Tl), s'est fait sentir et nous a contraint à croiser les mesures, et à faire ensuite la moyenne des mesures identiques (en pondérant en fonction de la durée de ces mesures).

Les valeurs T peuvent être considérées comme connues à mieux que 10 o/o près, les valeurs individuelles D admettant une marge d'erreur un peu plus grande (de l'ordre de $\pm$ 20 o/o).

3.3. **Quelques conclusions des expériences effectuées.** — 3.3.1. Considérons tout d'abord les cas simples des régions d'amplitudes voisines de 15 et de 55 volts, qui correspondent presque exclusivement à la détection de $\gamma_2 + \gamma_3$ d'une part, γ_5 d'autre part (cf. fig. 20), par effet photoélectrique dans l'iode du scintillateur.

On voit que les proportions respectives de ces deux groupes de photons sont les mêmes dans le rayonnement γ total d'une source de hafnium naturel activé et dans celui de $^{181}Ta^*$, ce qui n'avait pas encore été établi. Si une partie des photons γ_5 n'était pas émise en synchronisme avec des désexcitations de $^{181}Ta^*$, comme peut le laisser supposer un résultat de De Benedetti (1948), il en serait donc de même pour $\gamma_2 + \gamma_3$, ce qui paraît improbable (mais non complètement exclu) d'après les résultats de mesures de coïncidences instantanées effectuées par d'autres auteurs.

3.3.2. Dans les autres régions du spectre d'amplitudes, l'interprétation est moins simple, car plusieurs rayonnements peuvent participer, en proportions comparables, au taux de comptage dans les canaux intéressés du sélecteur d'amplitudes : c'est notamment le cas de la région des amplitudes inférieures à 10 volts (grande proportion

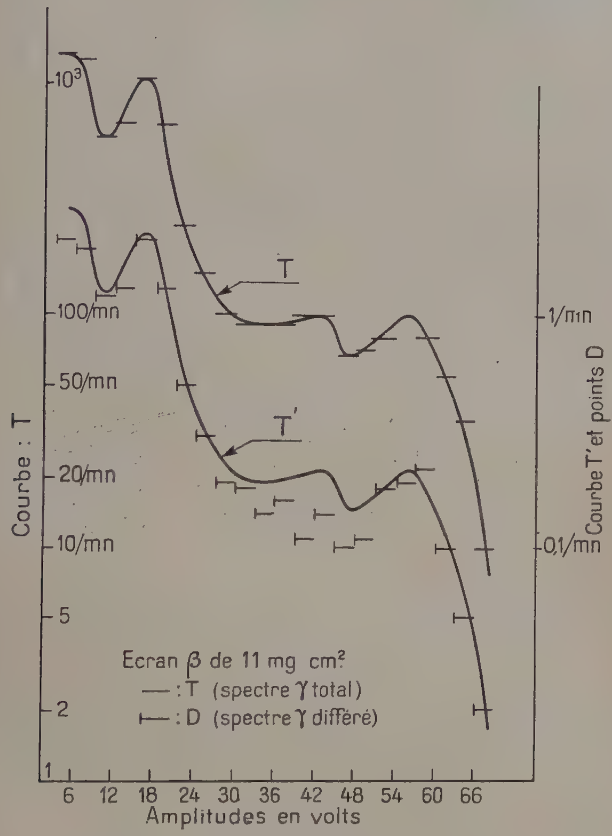


Fig. 26. — Spectre γ total et spectre γ différé du hafnium activé par $(n\gamma)$.

de rayons X, en particulier ceux qui correspondent à la capture K de ^{175}Hf) et aux environs de 40 volts (effet photoélectrique de γ_4 et γ'_4, effet Compton de γ_5).

On constate que, dans ces régions, le rapport D/T est inférieur à ce qu'il est pour γ_5 et $\gamma_2 + \gamma_3$: ce fait signifie qu'une partie des photons « mous » (γ_1 et rayons X) et des photons $\gamma_4 + \gamma'_4$ n'est pas émise en synchronisme avec des désexcitations de noyaux ^{181}Ta* (17 µs.).

On sait déjà que γ'_4, γ_1 et une fraction des rayons X font partie du rayonnement de ^{175}Hf, mais notre résultat est cependant intéressant à noter, car il montre que de telles mesures, effectuées avec l'isotope ^{181}Hf séparé de ^{175}Hf, peuvent permettre de trancher la question suivante, pas encore résolue de façon satisfaisante : γ_4 est-il, ou non, émis en synchronisme avec la mort d'un noyau ^{181}Ta* (17 μs.)?

Le problème électronique que pose une telle expérience se trouve résolu, et le problème technique est ainsi réduit à celui d'une séparation isotopique rigoureuse de ^{174}Hf et ^{180}Hf.

Ce type d'expérience constitue un aspect intéressant de la méthode des coïncidences.

3.4. A la suite de nos expériences et des travaux antérieurs, exposés et critiqués en détail par ailleurs (référence II), le schéma le plus vraisemblable pour les états excités de ^{181}Ta est celui représenté par la figure 27 : les pointillés représentent les transitions (γ_4 et γ_6) observées par spectrométrie magnétique, mais non mises clairement en évidence dans les mesures de coïncidences. Tous les états de ^{181}Ta semblent avoir même parité. Un tel schéma s'accorde mal avec les modèles de structure en couches nucléaires dérivés de celui de M. G. Mayer (1). Notamment, l'état fondamental et le premier état excité semblent avoir même moment angulaire total et même parité.

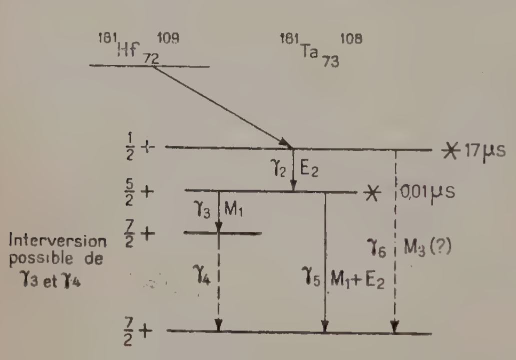


Fig. 27. — Schéma proposé pour les états excités de ^{181}Ta (cf. fig. 20).

CONCLUSIONS

La méthode des coïncidences différées a été étudiée sous deux formes :

1° L'utilisation d'un sélecteur de temps à plusieurs canaux et l'application de calculs appropriés constituent une méthode de détermination précise de distributions dans le temps.

(1) Un modèle nucléaire tel que celui de A. Bohr et B. R. Mottelson (*Physica*, 1952, 18, 1066-1078) est susceptible de mieux décrire les noyaux de cette région. Il en est de même pour les divers modèles (Cf. B. H. Flowers) où il est tenu compte de tous les nucléons extérieurs aux couches saturées.

Cette méthode a servi à étudier le fonctionnement de compteurs Geiger-Müller et à mesurer avec précision la période de $^{181}Ta^*$ dans des conditions expérimentales variées. La valeur adoptée est $17,2 \pm 0,2$ µs.

Ce dernier travail a trouvé une application pratique immédiate à la mise en évidence de quantités très faibles de hafnium dans le zirconium, dont il constitue une impureté tenace et difficile à analyser par les moyens ordinaires.

De plus, le sélecteur de temps a été utilisé à la recherche d'états métastables de vie courte : ces recherches ont été infructueuses, en accord avec les résultats d'autres auteurs : cependant, l'interprétation des résultats laisse subsister l'idée que des raisons techniques aient pu permettre à des états métastables d'échapper à l'observation.

Entre autres conclusions, une étude empirique des connaissances expérimentales sur l'isomérie nucléaire (référence III) suggère des possibilités d'existence d'états métastables aux environs du domaine étudié.

2° Sous une deuxième forme, utilisant un sélecteur d'amplitudes à plusieurs canaux, la méthode des coïncidences différées a permis d'obtenir des renseignements nouveaux sur le rayonnement de $^{181}Ta^*$. Le montage utilisé constitue un aspect intéressant de la méthode des coïncidences.

RÉFÉRENCES

E. Baldinger et R. Casale. — *Helv. Phys. Acta*, 1948, **21**, 172-174.

A. Berthelot. — (Thèse), *Ann. Physique*, 1944, **19**, 117-149, 219-271.

A. Berthelot, L. Papineau et C. Herczeg. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 488-499.

J. R. Beyster et M. L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 169-170.

D. C. Brunton et G. C. Hanna. — *Can. J. Res.*, 1950, **28** A, 190-227.

D. E. Bunyan, A. Lundby, A. H. Ward et D. Walker. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61** A, 300-306.

D. E. Bunyan, A. Lundby et D. Walker. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62** A, 253-263.

S. B. Burson, K. W. Blair, H. B. Keller et S. Wexler. — *B. A. P. S.*, 1951, **26**, 3, art. Q 1 ; *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 62-68.

K. Y. Chu et M. L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 226-231.

R. Cohen. — (Thèse), *Annales de Physique*, 1952, **7**, 185-237.

S. De Benedetti et F. K. Mc Gowan. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 569.

S. De Benedetti et F. K. Mc Gowan. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 380-381.

S. De Benedetti et F. K Mc Gowan. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 728-735.

J. V. Dunworth. — *Nature*, 1939, **144**, 152.

M. Duquesne, G. Kayas et G. A. Renard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 693-695.

E. W. Fuller. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63** A, 1348-1358.

B. Hamermesh. — *B. A. P. S.*, 1950, **25**, 4, art. J 6.

O. Hirzel, P. Stoll et H. Waeffler. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, 241-245.
J. C. Jacobsen et T. Sigurgeirsson. — *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.*, 1943, **20**, 11-12.
H. B. Keller et J. M. Cork. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1079-1083.
C. E. Mandeville et M. V. Scherb. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 340-343.
M. G. Mayer. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 16-21.
F. K. Mc Gowan. — ORNL 952, 1951.
H. Medicus, D. Maeder et H. Schneifer. — *Helv. Phys. Acta*, 1951, **24**, 72-88.
C. O. Muehlhause. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 277-279.
B. D. Nag, S. Sen et S. Chatterjee. — *Nature*, 1949, **164**, 1001-1002.
B. D. Nag, S. Sen et S. Chatterjee. — *Indian J. Phys.*, 1950, **24**, 261-264.
J. H. Reynolds. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 243, Y8.
M. E. Rose, G. H. Goertzel, B. I. Spinrad, J. Harr et P. Strong. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79-87.
J. Rótblat. — *Proc. Roy. Soc.*, 1941, **177** A, 260-271.
S. Rowlands. — *Nature*, 1947, **160**, 191.
O. Sala, P. Axel et M. Goldhaber. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1249.
K. Siegbahn, A. Hedgran et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1263.
M. Surdin. — *Trans. Instr. Measur. Swed.*, 1949, Confér. Stockholm, 289.
M. Ter-Pogossian, C. S. Cook, C. H. Goddard et J. E. Robinson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 909-913.
G. Vendryès. — (Thèse) *Annales de Physique*, 1952, **7**, 655-709.
G. Von Dardel. — *Arkiv. Fys.*, 1950 [1], **2**, 32, 337.
G. Von Dardel. — *Phys. Rev.*, 1950 [2], **79**, 734-735.
A. G. Ward. — *Proc. Roy. Soc.*, 1942, **181** A, 183-196.
D. H. Wilkinson. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1950, **46**, part 3, 508-518.
Nuclear Data (National bureau of standards) : édition de 1950 et les deux premiers suppléments.

Références à des travaux de l'auteur.

I. R. Ballini et A. Berthelot. — Exploitation de résultats expérimentaux bruts donnés par la méthode des coïncidences différées. *J. Phys. et le Radium*, 1953, **14**, 1-8
II. R. Ballini, R. Chaminade, P. Desneiges, T. Grjebine, J. Quidort et R. Wahl. — Contribution à l'étude de la transformation : $^{181}Hf \rightarrow {}^{181}Ta^{*}$ (17 μs.) $\rightarrow {}^{181}Ta$. *Rapport C. E. A.*, n° 177 (1953).
III. R. Ballini, C. Lévi et L. Papineau. — Rappel de la classification des transitions isomériques connues. Remarques sur cette classification. *Rapport C. E. A.*, n° 179 (1953).

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2774. — 7-1953.

ÉTUDE DE COINCIDENCES PARTICULES LOURDES-RAYONS GAMMA

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES DES CORRÉLATIONS ANGULAIRES PARTICULE LOURDE-RAYON GAMMA.

ÉTUDE THÉORIQUE DE CES CORRÉLATIONS.

DÉTERMINATION PAR CETTE MÉTHODE DES SPINS DE QUELQUES NIVEAUX EXCITÉS DES NOYAUX LÉGERS (1)

Par J. THIRION

RÉSUMÉ. — Dans une première partie, j'ai recherché les rayonnements gamma associés à l'émission de particules lourdes émises dans des transmutations provoquées par deutons. J'expose les études faites pour différents groupes de particules émises dans les réactions nucléaires suivantes : $^{10}B(dp)^{11}B$; $^{10}B(d\alpha)^{8}Be$; $^{7}Li(dn)^{8}Be$. Dans les deux réactions $^{10}B(d\alpha)^{8}Be$ et $^{7}Li(dn)^{8}Be$ où le noyau final est le même, je montre que les différents niveaux du béryllium 8 n'interviennent pas de la même façon. En effet, je trouve que le niveau situé à 4,9 Mev au-dessus du niveau fondamental est exclu de la deuxième transmutation. J'obtiens de plus d'autres résultats qui permettront d'interpréter les expériences de la seconde partie.

Dans une deuxième partie, j'ai eu pour ambition d'obtenir des renseignements sur les spins des niveaux excités de quelques noyaux légers. Je donne d'abord un aperçu des différentes méthodes possibles. Puis je développe l'étude des corrélations angulaires entre particule lourde et photon γ associé. Les expériences se divisent en deux groupes qui correspondent à l'utilisation de deux appareils différents :

Le premier groupe concerne les corrélations protons-gamma. Les détecteurs sont le compteur proportionnel pour les protons et le compteur à scintillations pour les gamma. J'obtiens ainsi des données sur le spin du premier niveau excité du lithium 7, du bore 11, de l'oxygène 17. Un

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue devant la Faculté de Strasbourg le 8 décembre 1951.

…ication périodique bimestrielle.

aperçu de l'importance théorique qui est attachée à ces déterminations est donné dans chaque expérience.

Le deuxième groupe concerne les corrélations neutrons gamma. Les détecteurs sont alors deux détecteurs à scintillations utilisant des photomultiplicateurs à 19 étages ; le sélecteur a un pouvoir de résolution de 2.10^{-8} sec. Une première expérience donne la valeur probable $I = 1$ du spin de ^{8}Be (niveau de 4,9 Mev) ainsi que d'autres valeurs des spins ou des moments angulaires intervenant dans la transmutation ^{7}Li$(dn)^8$Be. Une seconde expérience concerne le spin du premier niveau excité du béryllium 7 ; cette expérience est comparée à celle qui étudie le niveau correspondant du lithium 7.

Dans une troisième partie, j'expose la théorie de corrélations $\alpha - \gamma$, puis $p - \gamma$ ou $n - \gamma$. Des formules générales sont établies qui permettront dans chaque cas d'obtenir des indications précises sur les spins des niveaux successifs des noyaux étudiés.

Enfin des calculs numériques sont faits pour la corrélation neutron gamma de ^{7}Li$(dn)^8$Be$^*(\gamma)^8$Be. On est ainsi conduit à attribuer au niveau de Be^8 excité un spin $I = 1$.

Ces trois parties interfèrent entre elles et il n'a pas été possible de conserver une division aussi nette dans le détail de l'exposé.

PREMIÈRE PARTIE

EXPÉRIENCES DE COINCIDENCES PARTICULES LOURDES-RAYONS γ

Introduction.

Une part importante des recherches que je vais exposer utilise la méthode des coïncidences entre un compteur proportionnel détectant les particules lourdes et un détecteur de rayons γ.

Les premières expériences dans ce domaine ont été faites par Bothe et von Baeyer (1) pour l'étude de la désintégration du bore par des particules α. Dans cette réaction, il y a émission de protons dont les énergies se répartissent en différents groupes correspondant aux divers niveaux d'excitation du noyau résiduel, le carbone 13 ; ce noyau formé se désexcite en un temps très court par émission d'un photon γ et retombe à son niveau fondamental. Les expériences qui permettent de détecter les coïncidences entre l'émission de protons d'énergie déterminée et l'émission de photons γ associés permettent de contrôler le schéma de désintégration envisagé. Je reviendrai plus loin sur cette réaction ^{10}B$(\alpha,p)^{13}$C, car j'ai repris les mesures publiées par Bothe et von Baeyer.

En 1936, Maier Leibnitz (2) étudiait les coïncidences neutrons gamma dans la désintégration du béryllium par les alphas. Les neutrons étaient détectés par les protons de recul éjectés dans une couche peu épaisse de paraffine.

Lorsque l'on veut étudier des désintégrations provoquées par un faisceau d'ions donné par un accélérateur, il faut faire très attention aux γ qui sont créés d'une façon extrêmement prolifique, soit dans les diaphragmes qui limitent le faisceau, soit sur la cible par des réactions nucléaires qui ne sont pas celles que l'on désire étudier. Il faut alors un sélecteur à coïncidences à pouvoir de résolution aussi élevé que possible. J'ai commencé à construire en 1947 un tel sélecteur qui sera décrit plus loin. Un dispositif de détection comprenant un compteur proportionnel placé sous la cible et entouré d'une couronne de compteurs γ a été monté ; il s'inspire de celui qui avait été conçu par Bothe et von Baeyer. De longs délais se sont introduits avant les premières mesures, par suite de difficultés de fonctionnement de l'accélérateur d'ions et les premières expériences n'ont pu être publiées qu'en 1949 (3). Entre temps, B. B. Benson (3) réalisa des expériences analogues (1948) avec un faisceau d'ions sortant d'un cyclotron. Cependant mon dispositif de compteurs et mon sélecteur sont assez différents de ceux qu'utilisa B B. Benson, et je pense qu'il est intéressant d'en donner plus loin une description détaillée. Les performances du sélecteur utilisé par B. B. Benson et de celui que j'ai construit sont semblables.

Remarques générales.

A) Les détecteurs. — 1) *Le compteur proportionnel* (4). — Ce détecteur est utilisé pour la détection des particules lourdes. Au point de vue construction, j'ai utilisé des compteurs usuels, du type cloche, dont la fenêtre est en mica mince (2 mg./cm^2). La composition du gaz de remplissage de ces compteurs est donnée dans chaque expérience. Le fonctionnement de ces compteurs est le suivant : pour une certaine tension appliquée entre le fil et le cylindre, la charge collectée par le fil est proportionnelle au nombre d'ions créés dans le compteur, donc à l'énergie E_i perdue par la particule dans le compteur ; le facteur de multiplication M dépend de la tension. Cette caractéristique de proportionnalité est rigoureuse tant que le produit ME_i n'est pas trop grand, c'est-à-dire que la charge totale collectée est inférieure à environ 4 o/o de la charge préexistante. Cette condition est toujours respectée dans les expériences qui vont être décrites. Encore est-il nécessaire que le champ électrique soit très constant le long du fil. Dans mes mesures de coïncidences une proportionnalité rigoureuse n'est pas nécessaire : il suffit de pouvoir

séparer les protons correspondant à des groupes d'énergie très différentes ; en réglant correctement la tension sur le compteur et l'amplification des appareils électroniques, on peut ne retenir que les impulsions données par des protons en fin de parcours ; une bonne « sélectivité » entre les différents groupes a été obtenue de cette façon. Une stabilité suffisante a été obtenue avec des compteurs commerciaux et une haute tension sur les compteurs fournie par une alimentation standard du CEA. Une meilleure stabilité aurait été obtenue par un remplissage spécial de ces compteurs, par exemple argon-méthane qui donne une variation très lente de M en fonction de la haute tension ; cela ne m'a pas semblé nécessaire.

2) *Les compteurs gamma.* — Ces compteurs sont des compteurs Geiger du type Maze.

3) *Rapidité de ces détecteurs.* — Le compteur proportionnel donne une impulsion dès que les ions initiaux se sont approchés du fil au voisinage duquel a lieu la multiplication. Le retard possible est le temps de cheminement de ces ions (électrons) jusqu'au fil central. Il est de l'ordre de 10^{-7} sec.

Les compteurs Geiger donnent un début d'impulsion à l'arrivée des ions sur le fil central ; puis il y a propagation de l'avalanche le long du fil avec une vitesse lente, de l'ordre de 10^6 à 10^7 cm./sec. Le début de l'impulsion peut avoir un retard qui est le même que dans le cas d'un compteur proportionnel. Le système amplificateur a été conçu pour amplifier seulement ce début d'impulsion de façon à réduire les retards possibles engendrés dans les compteurs. Ces considérations ont guidé notre choix du pouvoir de résolution du sélecteur à coïncidences.

Conditions générales d'une expérience de coïncidences.

Dans l'élaboration du montage expérimental, il est possible de prévoir l'influence des facteurs suivants :

1) Le pouvoir séparateur τ du sélecteur à coïncidences ;

2) Les angles solides Ω_1 et Ω_γ correspondant respectivement aux détecteurs de particules lourdes et de rayons γ ;

3) L'efficacité ε des détecteurs γ ;

4) Les photons γ parasites, non associés au groupe de particules lourdes qui sont détectées. Je supposerai que le nombre de ces γ est approximativement proportionnel au courant d'ions sur la cible.

Si N est le nombre de désintégrations par seconde sur la cible, le nombre de protons « sélectionnés » dans le système électronique sera $\lambda p N = np$ où λp représente la fraction de désintégrations qui aboutit à l'émission du groupe de protons étudié. Le nombre de γ

détectés sera $\lambda_\gamma N \Omega_\gamma \varepsilon_\gamma = N_\gamma$; λ_γ est supposé tenir compte des photons parasites créés en dehors de la cible ou dans la cible.

Le nombre de coïncidences vraies enregistrées dans le cas d'émission en cascade protons-γ sera $n_v = \lambda_p N \Omega_1 \Omega_\gamma \varepsilon'_\gamma$.

Le nombre de coïncidences fortuites sera :

$$n_f = 2\gamma\lambda_p N \Omega_1 \tau \lambda_\gamma N \Omega_\gamma \varepsilon_\gamma.$$

Le rapport des deux sera :

$$R = \frac{n_v}{n_f} = \frac{\varepsilon'_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{2\tau N \lambda_\gamma} \cdot$$

Prenant en première approximation $\varepsilon'_\gamma = \varepsilon_\gamma$ bien que les efficacités des détecteurs dépendent de l'énergie des γ, on a :

$$R = \frac{n_v}{n_f} = \frac{1}{2\tau N \lambda_\gamma} \cdot$$

La valeur de R à choisir dépend beaucoup de la stabilité des différentes parties du montage, en particulier de la stabilité de l'accélérateur d'ions laquelle est extrêmement imparfaite. En général, il sera bon de choisir $R > 4$. On voit qu'il y a un intérêt à choisir τ aussi faible que possible, pour pouvoir admettre un nombre N aussi grand que possible. La valeur limite de τ, dans le cas où des compteurs Geiger ou des compteurs proportionnels sont utilisés, semble être d'environ 10^{-7} sec. ; si on choisit une valeur inférieure pour τ il y aurait alors perte d'un nombre important de coïncidences vraies. Cette valeur limite est appréciée très différemment suivant les auteurs, cependant elle correspond bien aux connaissances actuelles que l'on a sur le mécanisme de fonctionnement des compteurs (4). Mais il est d'autre part intéressant d'avoir un nombre aussi élevé que possible de coïncidences vraies dans un temps donné. La valeur de N étant fixée par τ et R, on ne peut agir que sur les valeurs de Ω_1, Ω_γ, ε'_γ qu'il faut prendre aussi grandes que possible. On ne peut choisir Ω_1 très grand parce que les protons d'un groupe déterminé doivent subir une absorption égale avant leur entrée dans le compteur proportionnel et, de plus, doivent avoir des trajectoires de longueur comparable à l'intérieur du compteur. Au contraire, on peut choisir Ω_γ aussi grand que possible : c'est ce que j'ai fait en entourant la cible et le compteur proportionnel d'une couronne de compteurs γ ; la valeur obtenue est alors $\Omega_\gamma = 0{,}45 \times 4\pi$: ces compteurs, du type Maze, ont été sélectionnés pour avoir chacun une même tension d'utilisation. Entre la cible et les compteurs γ était un cylindre de plomb de 3 mm. d'épaisseur, de façon à augmenter l'efficacité aux photons γ.

Partie électronique.

Préamplificateurs. — Il est commode d'avoir de petits préamplificateurs au voisinage immédiat des détecteurs, un câble coaxial long assurant la transmission des impulsions aux amplificateurs principaux.

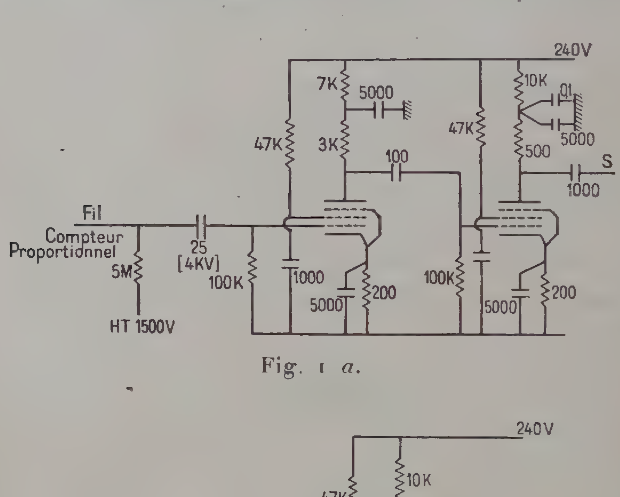
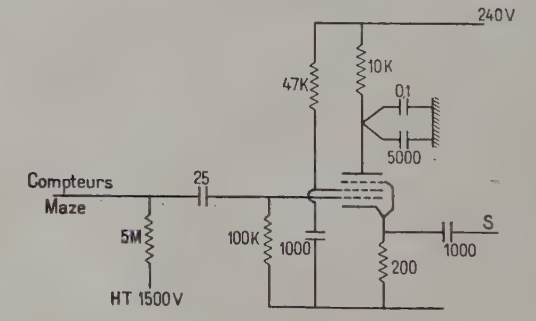


Fig. 1 *a*.



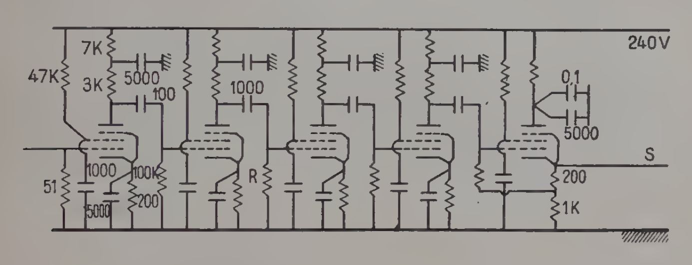
PRÉAMPLIFICATEURS

Fig. 1 *b*.

a) *Compteur proportionnel*. — La haute tension du compteur est appliquée sur le fil. Une capacité spéciale de 25 μμ de mica, isolée à 4 000 V, assure la liaison à la grille de la première lampe (6AK5). Cette capacité n'introduit aucun bruit de fond. Une seconde lampe permet de sortir sous faible impédance. Le bruit de fond de l'ensemble préampli-ampli est déterminé par la première lampe et est entièrement négligeable.

b) *Compteurs* γ. — Le préampli est un simple cathodefollower.

Amplificateurs. — Des câbles coaxiaux conduisent les impulsions aux amplis principaux. L'impédance caractéristique de 51 ohms est placée à la grille d'entrée. L'amplificateur est calculé pour des impulsions ayant un temps de montée de 10^{-7} sec. La charge anodique est choisie de 3000 ohms dans ce but. La résistance de grille de la troisième lampe amplificatrice est choisie dans chaque cas particulier pour limiter le gain des amplis à la valeur utile. La cinquième lampe est un cathodefollower qui transmet l'impulsion au sélecteur proprement dit.



Amplificateur principal Tubes 6AK5

Fig. 2.

Sélecteur. — La première lampe de chaque canal comporte comme résistance de plaque une ligne à retard qui donne des signaux très brefs. Deux types de lignes ont été utilisés : 1) Une ligne de 8 cellules avec :

$$L = 10{,}5\ \mu H \qquad C = 30\ \mu\mu \qquad Z = 660\ \text{ohms}.$$

Temps de transmission aller et retour 0,32 μsec.

2) Une ligne de 5 cellules :

$$L = 2\ \mu H \qquad C = 40\ \mu\mu \qquad Z = 250\ \text{ohms}.$$

Temps de transmission aller et retour $\frac{1}{10}$ μsec.

Je rappelle le fonctionnement de ces lignes : le signal se réfléchit à l'extrémité court-circuitée et vient se superposer au signal initial, mais en sens inverse et avec un retard donné. Il subsiste uniquement un signal de largeur inférieure au temps de transmission aller-retour de la ligne.

La deuxième lampe de chaque canal est une lampe discriminatrice que l'on peut régler à volonté de façon à ne laisser passer que des signaux d'une amplitude supérieure à une valeur donnée.

La troisième lampe, montée en cathodefollower, transmet l'impulsion d'une part à l'étage coïncidence, d'autre part à une double

triode 6J6, univibrateur qui allonge le signal et permet de sortir sur une échelle de 100 standard.

L'étage coïncidence est du type Rossi. Il est suivi d'une lampe discriminatrice, puis d'une 6J6 comme précédemment.

L'alimentation de l'ensemble est assurée par des accumulateurs 250 V pour la haute tension et des transformateurs 6,3 V précédés d'une stabilisation par fer saturé pour les chauffages.

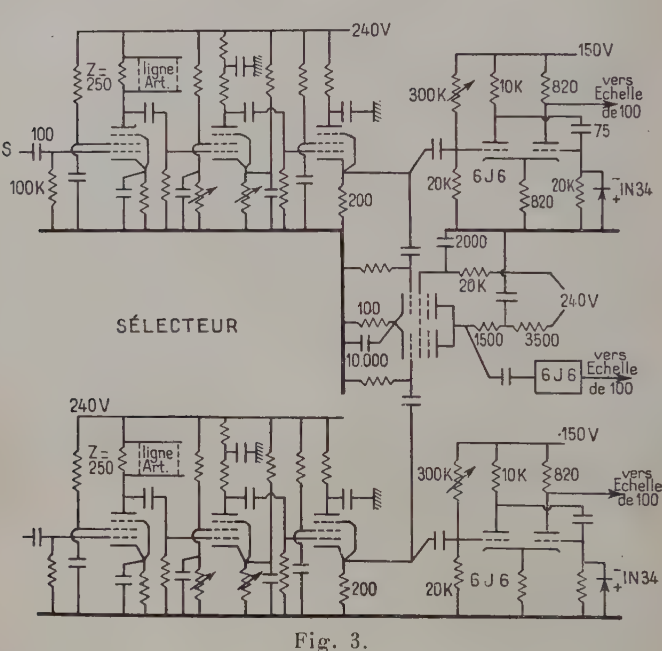


Fig. 3.

L'ensemble des appareils est mis sous tension au moins 30 minutes avant les mesures pour avoir une bonne stabilité thermique.

Cette partie électronique a été conçue aussi simple que possible. L'inconvénient est que les impulsions qui arrivent à l'etage coïncidence n'ont pas une forme standard. Cela empêche de donner une valeur définitive et immuable de τ ; il faut mesurer cette valeur dans chaque expérience. Le processus en sera donné dans chaque cas particulier. Il faut noter cependant que le bon fonctionnement de l'ensemble a été vérifié avec des impulsions fournies par un éclateur et transmises aux deux canaux simultanément ; en introduisant un retard de 10^{-7} sec. dans l'un des canaux (par un coaxial de longueur appropriée), les impulsions de coïncidences étaient effectivement supprimées (avec les lignes à retard de $Z = 250$ ohms).

I. — ${}^{10}_{5}\mathbf{B}(\alpha,p){}^{13}_{6}\mathbf{C}$.

L'étude des groupes de protons émis lors du bombardement d'une cible de bore par des alphas est encore incomplète malgré de nombreux travaux. L'existence d'un niveau excité de 0,8 Mev du ^{13}C est toujours contestée. Le premier niveau excité certain du carbone 13 est situé à 3,10 Mev au-dessus du niveau fondamental.

Ainsi que Bothe en 1935, j'ai essayé de trouver des coïncidences entre le groupe hypothétique de protons laissant ^{13}C dans l'état excité de 0,8 Mev et les photons γ correspondants. Une source de 11 mc de polonium est placée devant une cible de bore déposée sur de l'or. Au-dessous est disposé le compteur proportionnel détectant les protons. Ce compteur du type cloche a une fenêtre de mica mince (2 mg./cm^2) et est rempli d'un mélange classique argon-alcool à la pression de 10 cm. de mercure. Des mesures de coïncidences ont été faites avec deux valeurs d'écrans absorbants d'aluminium placés entre le compteur et la cible.

Dans la première mesure, les protons correspondant à ^{13}C de 3,10 Mev sont détectés, et on doit s'attendre donc à observer des coïncidences $p-\gamma$.

Dans la deuxième mesure, seuls les protons de parcours supérieur à 40 cm. d'air sont détectés ; c'est parmi ces protons que se trouverait le groupe correspondant au niveau de $^{13}C^*$ de 0,8 Mev, les protons laissant ^{13}C dans son état fondamental étant, *a fortiori*, enregistrés.

1) Al 3/100 mm.	$N_p = 16\,000$	$N_c = 48$	$N_f = 1$
2) Al 2/10 mm.	$N_p = 45\,000$	$N_c = 8$	$N_f = 3$

Les coïncidences fortuites ont été mesurées en séparant la couronne de compteurs de l'ensemble et en approchant une source indépendante.

Conformément au résultat de Bothe, il n'apparaît pas ici de coïncidences pour la deuxième mesure : s'il existe un rayonnement γ associé à ce groupe de protons, ce processus est négligeable dans notre expérience. On ne peut tirer de conclusion définitive de ces mesures avant d'avoir une certitude sur l'existence d'un niveau de $^{13}C^*$ à 0,8 Mev.

II. — $^{10}_{5}B(d\alpha)^{8}Be$.

L'étude des groupes de particules α de cette réaction n'a pas apporté jusqu'ici de certitude sur la transition possible vers un niveau de ^{8}Be de 4,9 Mev, lequel est émetteur γ. Etant donné que seul ce niveau de ^{8}Be est émetteur γ, la méthode de coïncidence α—γ permet de déterminer si cette transition a lieu ou non.

J'ai cherché de telles coïncidences :

Une cible de bore déposé sur de l'or a été préparée en faisant une suspension fine de bore pulvérulent dans l'alcool, puis en déposant une goutte sur la feuille d'or. Cette cible est bombardée par des deutons de 600 Kev. Les particules ont à traverser successivement la

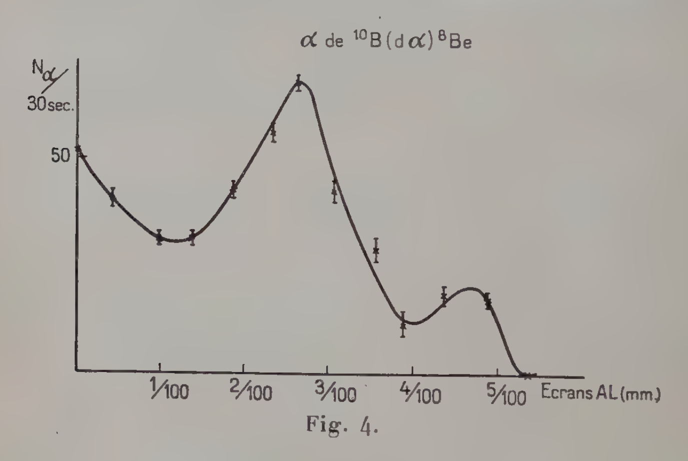


Fig. 4.

feuille d'or (7 mg./cm²), puis une feuille de mica (4,2 mg./cm²), des écrans d'aluminium absorbants et enfin la fenêtre du compteur proportionnel (2 mg./cm²). Une courbe d'absorption a été déterminée. Elle correspond au nombre de particules α donnant une ionisation suffisante dans le compteur (qui est celle d'α en fin de parcours) en fonction des épaisseurs des écrans. Il n'apparaît pas de pic correspondant à un groupe d'α qui donnerait la transition recherchée. Les transitions aux deux premiers niveaux de ^{8}Be sont nettement séparées. Je n'ai pas trouvé de coïncidences α — γ ; les mesures permettent de dire que le nombre de particules α dans la transition recherchée est certainement inférieur à 5 o/o du nombre de particules α aboutissant aux deux premiers niveaux de ^{8}Be.

Il faut conclure que l'émission de ce groupe d'α est donc « interdite » dans cette réaction nucléaire. Une seule hypothèse resterait possible : celle d'une distribution angulaire très asymétrique de ces α

avec une intensité très faible dans la direction des deutons incidents; cette hypothèse est très improbable, la courbe d'absorption étudiée par moi à 0° ayant la même allure que celle mesurée par Cockroft et Lewis à 90°.

Ce résultat sera rappelé lors de l'étude des coïncidences neutrons dans la désintégration du lithium par les deutons.

III. — ^{10}B(*dp*)^{11}B.

La cible, identique à celle de la précédente réaction, est bombardée par des deutons de 600 Kev. Le compteur proportionnel est placé à 2 cm. de la cible. Le discriminateur du sélecteur et la tension sur le compteur sont fixés de façon à ne compter que les protons en fin de parcours. La courbe d'absorption qui a été relevée présente une particularité remarquable : celle de l'intensité très faible du groupe de protons correspondant au premier niveau excité de ^{11}B. La forme de la courbe est très différente de celle qui est obtenue en observant à 90° du faisceau de deutons incidents. Différents auteurs (5) ont étudié, dans ce cas, le spectre des protons avec une précision supérieure à celle de nos expériences. Il faut rappeler que dans des expériences de coïncidences l'angle solide de détection des protons doit être choisi très grand. Cela entraîne une définition imprécise de l'énergie des protons, encore que l'observation à 0° soit plus favorable à ce point de vue. Aussi n'est-il pas surprenant que le groupe le plus court étudié ici n'ait pas été dédoublé ainsi qu'il ressort des travaux récents.

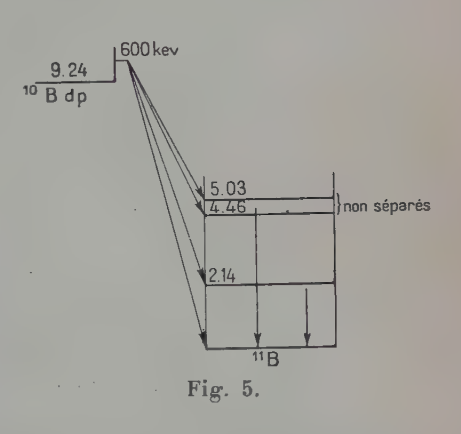


Fig. 5.

Une étude complète de la distribution angulaire des protons de ce groupe n'a pas pu être achevée ; cependant des mesures rapides faites avec une plaque photographique où s'inscrivent les protons sortant de la cible sous des angles de 20° à 160° par rapport à l'axe des deutons incidents ont confirmé cette importante asymétrie ; l'étude en sera poursuivie. Mais on peut déjà conclure que les deutons incidents qui provoquent l'émission de ces protons appartiennent à une onde qui n'est pas simplement une onde S et que de plus,

ces protons ne sont pas émis avec un moment angulaire L = o. Ce résultat interviendra dans la discussion des corrélations angulaires $p - \gamma$ qui sera exposée plus loin.

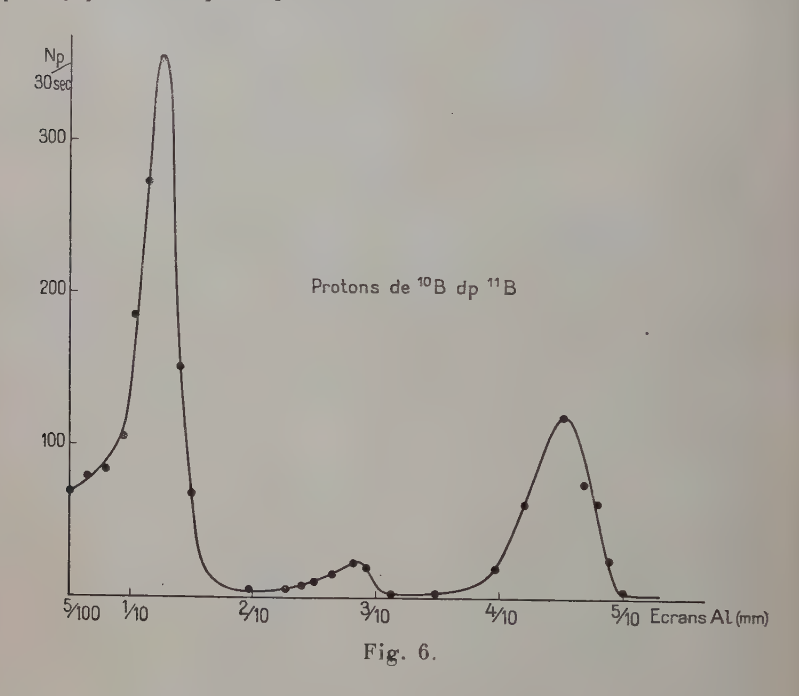


Fig. 6.

Pour des valeurs d'écrans absorbants correspondant aux maximums des pics observés, j'ai étudié les coïncidences protons γ. Les coïncidences fortuites sont déterminées à l'aide des protons du groupe le plus long auquel n'est pas associée d'émission. Les résultats sont :

Epaisseur des écrans Al	Nombre de protons	Coïncidences	Coïncidences vraies	Coïncid. vraies pour 10 000 protons
1/10 + 2,6/100 mm.	8 700	67	61 ± 9	70 ± 10
2/10 + 7,6/100 mm.	3 600	25	21 ± 5	58 ± 14
4/10 + 5/100 mm.	2 000	0	0	0

On voit que le schéma théorique correspond bien aux coïncidences observées : l'émission du groupe de protons le plus énergique (4/10 + 5/100 Al) aboutit en effet au niveau fondamental du bore 11.

IV. — ^{7}Li(dn)^{8}Be.

Parmi les premiers niveaux du noyau ^{8}Be, il n'en est qu'un seul, situé à 4,9 Mev au-dessus du fondamental, qui ne se divise pas en deux α qui emportent toute l'énergie disponible sous forme d'énergie

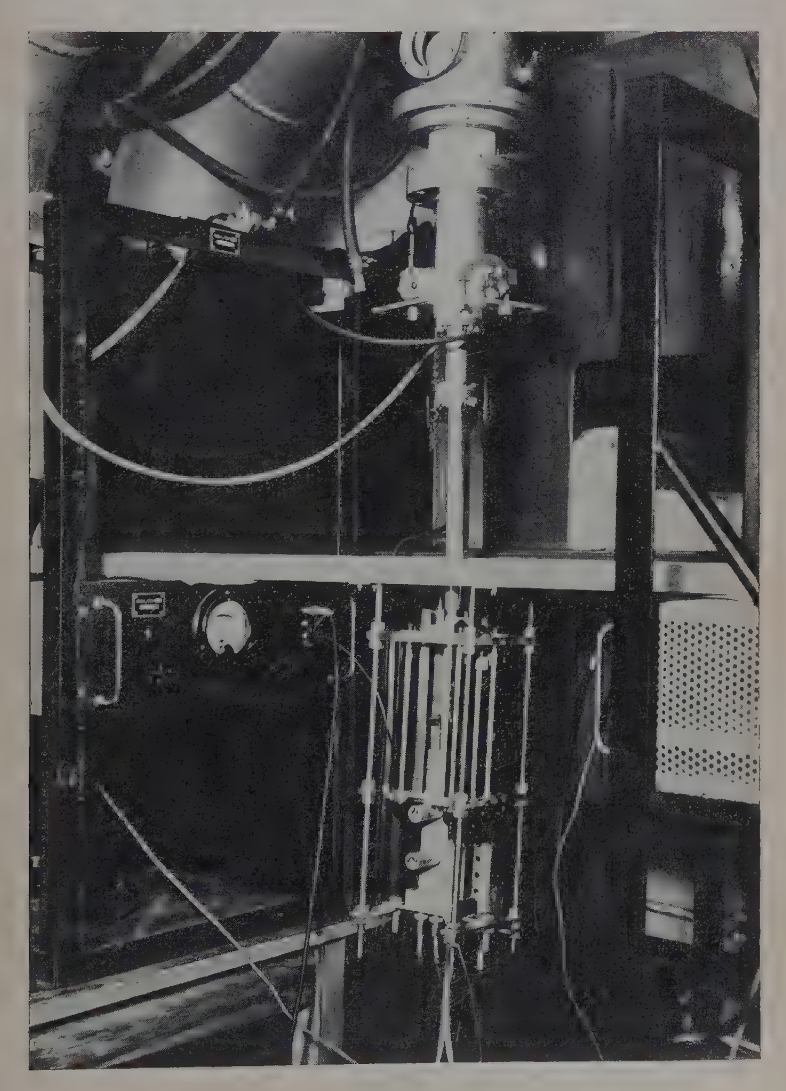


Fig. 7.

cinétique. Un rayonnement γ de 4,9 Mev a été observé dans la réaction $^{7}Li(dn)^{8}Be$. Dans l'étude du spectre des neutrons émis, il y a la possibilité d'un pic correspondant à des neutrons de 10 Mev environ qui correspondent à ce niveau à 4,9 Mev de ^{8}Be. Toutefois la séparation des divers groupes est assez floue. La méthode des coïncidences permet de s'assurer que ces γ proviennent effectivement de cette réaction et sont bien associés à des neutrons. Cette étude a été faite à l'aide d'un montage semblable à celui qui a servi aux expériences précédentes.

Le compteur proportionnel est cette fois un compteur rempli d'hélium à la pression de 65 cm. de Hg, d'argon à 3 cm. de Hg et d'alcool éthylique à 1 cm. de Hg. Au-dessus de la fenêtre de mica (2 mg./cm²) de ce compteur sont placés successivement un écran absorbant de 5/100 Al puis un écran de 2 mm. d'épaisseur de plexiglass. Cet ensemble enregistre, d'une part les protons de recul engendrés dans le plexiglass et venant traverser le compteur, d'autre part les noyaux de recul de l'hélium qui remplit le compteur. L'efficacité aux neutrons rapides de ce dispositif est très faible, de plus, seule une faible proportion des neutrons rapides est suivie d'émission γ. De ce fait, pour éviter trop de coïncidences fortuites, il faut travailler avec un courant d'ions très faible et un nombre de coïncidences par minute très petit. Le résultat est le suivant :

nombre de coïncidences : $Nc = 35$,

nombre de coïncidences fortuites : $Nf = 5 \pm 3$

(mesurées dans les conditions de l'expérience, la couronne de compteurs γ étant éloignée de la cible et placée à proximité d'une source naturelle).

Nombre de coïncidences vraies : $Nv = 30 \pm 3$ pour 88 000 neutrons détectés.

On voit donc qu'il y a bien des coïncidences neutrons γ. Le niveau de ^{8}Be excité de 4,9 Mev a bien les propriétés d'émettre un photon γ. Ce niveau échappe à la représentation 2α du noyau ^{8}Be. Dans ce modèle (6), les nucléons s'associent pour donner des configurations qui correspondent à deux particules α ; ces configurations ne sont pas indéfiniment stables mais subsistent pendant un temps long par rapport à d'autres associations. Le modèle 2α ne peut rendre compte que des niveaux de moment angulaire pair à parité paire ($J = 0, 2, 4$,. etc.), car les particules α sont des bosons ; ces niveaux ont une probabilité très grande de se diviser en deux α ; l'émission γ est très improbable par rapport à ce phénomène de division.

Ce niveau à 4,9 Mev de ^{8}Be sera étudié plus en détail dans la partie consacrée aux corrélations angulaires.

DEUXIÈME PARTIE

CORRÉLATIONS ANGULAIRES PARTICULE LOURDE RAYON γ.

Introduction.

Possibilités d'étude des spins des niveaux excités des noyaux légers. — La détermination des spins des niveaux fondamentaux des noyaux stables est obtenue par des méthodes telles que l'étude des spectres de rotation des molécules, les spectres Raman, les énergies de rotations des molécules, les structures hyperfines et surtout les méthodes de Rabi utilisant les faisceaux atomiques, les spectres d'absorption d'ondes à haute fréquence par les noyaux dans un champ magnétique et la méthode de F. Bloch d'induction nucléaire. Dans la méthode de F. Bloch d'induction nucléaire il faut environ 10^{18} noyaux : c'est ainsi que le moment magnétique et le spin de ^{17}O (7) ont pu être mesurés. Toutes ces méthodes ont en commun de nécessiter un nombre important de noyaux dont la vie moyenne soit grande. Mais parmi les noyaux légers, les niveaux excités ont des vies très brèves, de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-20} sec. Les noyaux légers sont particulièrement intéressants et les isomères ne se rencontrent que pour les noyaux déjà assez lourds. Il faut mentionner aussi l'étude des noyaux radioactifs β où la vie moyenne donne des indications sur les spins des niveaux initiaux et finaux.

Les méthodes possibles, dans le problème qui nous intéresse, sont actuellement les suivantes :

1) L'étude du type de radiation électromagnétique émise. — a) *Par des mesures de coefficients de « conversion interne »* (8). — Le noyau peut se désexciter soit en émettant un photon γ soit en transmettant directement son excédent d'énergie à un électron périphérique. L'étude expérimentale des probabilités de ces deux processus est difficile dans le cas de niveaux nucléaires atteints lors de bombardements d'une cible par un faisceau d'ions à cause du nombre d'électrons parasites sortant de la cible.

b) *Par des mesures de coefficients de « matérialisation interne* (9). — Le processus de la création interne de paires est un type de désexcitation des noyaux qui est en compétition avec l'émission γ et la conversion interne (atomique).

Mais, alors que les coefficients de conversion interne décroissent

avec l'énergie et croissent avec Z, les coefficients de matérialisation interne varient peu avec Z, si $\varepsilon_0 = \frac{h\nu}{mc^2} \geqslant 2$ et $Z\alpha \ll 1 \left(\alpha = \frac{1}{137}\right)$ les probabilités de matérialisation interne sont :

pour une émission dipolaire $P_D = \frac{2\alpha}{3\pi}\left(\log 2\varepsilon_0 - \frac{3}{5}\right)$;

pour une émission quadripolaire $P_Q = \frac{2\alpha}{3\pi}\left(\log 2\varepsilon_0 - \frac{61}{30}\right)$.

Dans le cas de noyaux légers, ces coefficients sont de l'ordre de 10^{-3}, donc importants.

Une mesure du coefficient P_D a été faite par Lauritsen et ses collaborateurs (10) à l'aide d'un spectrographe β dans l'étude du premier niveau de C^{13} obtenu dans la réaction $^{12}C(dp)^{13}C$.

G. K. Horten et M. E. Rose ont étudié théoriquement la corrélation angulaire $\beta^+ \beta^-$ de ces paires de matérialisation interne. L'étude expérimentale n'a pas été développée bien que cette méthode semble prometteuse. On peut en effet remonter de telles mesures de corrélation au type de radiation émise, donc aux différences de spin entre les deux niveaux nucléaires en jeu. Il faut noter dans ce domaine l'étude très belle faite par Devens des paires du niveau de $^{16}O(J = 0 +)$ émetteur de paires.

2) L'étude des propriétés angulaires des particules émises dans des réactions de désintégration. — a) *L'étude de la diffusion des particules par les noyaux* pour différents angles : par exemple l'étude de la diffusion α — α (11) renseigne sur certains niveaux du Be^8 et sur ses propriétés de spin ; de même l'étude de la diffusion des protons par un noyau (12) pour une valeur d'énergie correspondant à une « résonance » renseigne sur le niveau du noyau composé.

b) *L'étude des distributions angulaires des particules émises lors du bombardement des noyaux par un faisceau d'ions :* par exemple l'étude de la distribution angulaire des γ (13) émis lors de la « capture résonnante » de protons par un noyau donne des renseignements sur le niveau du noyau composé. S. T. Butler (14) a établi que, dans certains cas, l'étude des distributions angulaires des protons émis lors du bombardement de noyaux par des deutons d'énergie de 5 à 10 Mev peut fournir des indications sur le spin du noyau résiduel.

c) *L'étude des corrélations angulaires entre deux rayonnements successifs :* c'est l'étude des corrélations angulaires γ — γ, β — γ, β — α, γ — α, etc... Des études théoriques ont été faites dans les cas γ — γ par Hamilton (15) et Goertzel (16) ; dans le cas de deux électrons successifs de conversion interne par J. W. Gardner (17) et Fierz (18) ; dans le cas β — γ par Uhlenbeck et Falkoff (19).

J'exposerai en détail les calculs des corrélations α — γ et p — γ ou n — γ qui intéressent spécialement les expériences qui vont être

décrites. Je mentionnerai certains résultats qui ont déjà été obtenus par cette méthode d'étude des corrélations angulaires dans la partie expérimentale.

Remarque sur l'étude de corrélations angulaires (2*c*). — Ce phénomène peut être prévu par la théorie d'une manière très sûre. Les hypothèses de calcul ne font pas intervenir les forces nucléaires, mais seulement la conservation de la quantité de mouvement. Le calcul des propriétés mentionnées au § 1*a* et 1*b* est également très sûr et ne comporte pas d'hypothèse incertaine.

Partie expérimentale.

Historique. — Depuis la suggestion de Dunworth d'étudier les corrélations $\gamma - \gamma$ pour obtenir des données sur les spins des noyaux, Hamilton puis Goertzel effectuèrent les calculs théoriques. Enfin, récemment, de nombreux travaux ont été publiés. Les premières mesures ont été faites par A. L. Brady et M. Deutsch (20) et leurs travaux de coïncidences avec deux cristaux de naphtalène sont très remarquables et ont apporté des renseignements très intéressants. En liaison avec l'étude de la corrélation $\gamma - \gamma$, certains auteurs ont mesuré les corrélations angulaires entre les électrons successifs de conversion interne.

Dans le domaine des corrélations $\beta - \gamma$, de récentes mesures ont apporté des données précieuses. Dans les expériences que j'ai faites, je me suis inspiré largement de la technique de R. L. Garwin (21) qui a travaillé dans ce domaine $\beta - \gamma$.

Enfin, dans la partie qui m'intéresse spécialement, deux études ont été faites : la première concerne la corrélation angulaire $\alpha - \gamma$ de $^{19}F(p\alpha)^{16}O^{*}(\gamma)^{16}O$. Dans un travail extrêmement beau, Barnes, French et Devons (22) ont mis en évidence une corrélation très remarquable ; leur intérêt se portait sur les propriétés des premiers niveaux de $^{16}O^{*}$ et il a été possible d'attribuer sans ambiguïté un spin 3 au niveau de ^{16}O correspondant à cette expérience. Un travail analogue, dans le même cas, a été fait par N. R. Arnold (23). La seconde étude concerne la corrélation $\alpha - \gamma$ de $^{10}B(n\alpha)^{7}Li^{*}(\gamma)^{7}Li$. Rose et Wilson (24) ont trouvé une corrélation nulle dans ce cas ; je reviendrai plus loin sur ce cas important qui permet de donner des conclusions sur le spin du premier niveau du ^{7}Li.

Importance des études de corrélation angulaire particule lourde photons. — Les expériences que je vais décrire ont été faites en 1950 et 1951. Ce sont des études de corrélations proton-γ et neutron-γ.

Dans la partie théorique, j'établirai les méthodes de calcul et les formules générales. Une seule expérience peut donner trois valeurs de spin : celle du spin du noyau composé (dans le cas où il y a un niveau bien déterminé), celle du spin du noyau résiduel dans son état excité correspondant et enfin celle du spin du noyau résiduel dans son état fondamental ; il faut pour cela comparer la corrélation expérimentale aux valeurs théoriques qui sont, en général, très différentes les unes des autres suivant les hypothèses faites sur les valeurs des spins.

Lorsque les théories prévoient les niveaux successifs d'un noyau, elles ne peuvent pas donner des valeurs précises des énergies d'excitation. Mais, l'ordre de succession en fonction des valeurs des spins de ces niveaux peut être fixé, tout au moins pour certains noyaux et notamment pour un bon nombre de noyaux légers. De plus, l'ordre de succession est très sensible aux hypothèses de base que l'on fait sur les forces nucléaires. C'est pourquoi toute détermination du spin d'un niveau excité est importante. Je donnerai quelques détails théoriques sur le cas du lithium 7 et de l'oxygène 17.

Interprétation qualitative des corrélations angulaires. — On peut se faire une idée approximative des corrélations de la façon suivante :

Lorsque l'on a observé la particule lourde dans une certaine direction qui est choisie comme direction de référence, on peut dire que le noyau résiduel n'a plus une orientation quelconque par rapport à cette direction. L'émission γ par un tel noyau orienté n'est alors plus quelconque par rapport à cette direction ; le noyau excité conserve la « mémoire » de la direction dans laquelle la particule lourde a été émise.

Les diverses orientations sont seulement liées à la conservation de la quantité de mouvement, donc finalement aux spins des niveaux étudiés.

CHAPITRE PREMIER

CORRÉLATIONS PROTON GAMMA

Introduction.

Le détecteur de protons est un compteur proportionnel ; je ne m'étendrai pas sur la répartition des divers groupes d'énergie différente, la méthode étant essentiellement la même que celle qui a été utilisée dans la première partie (notamment dans l'étude des protons de $^{10}B(dp)^{11}B$).

Le détecteur de gamma est un cristal de tolane (diphénylacétylène) placé devant un photomultiplicateur 931 A. Ce cristal m'a été

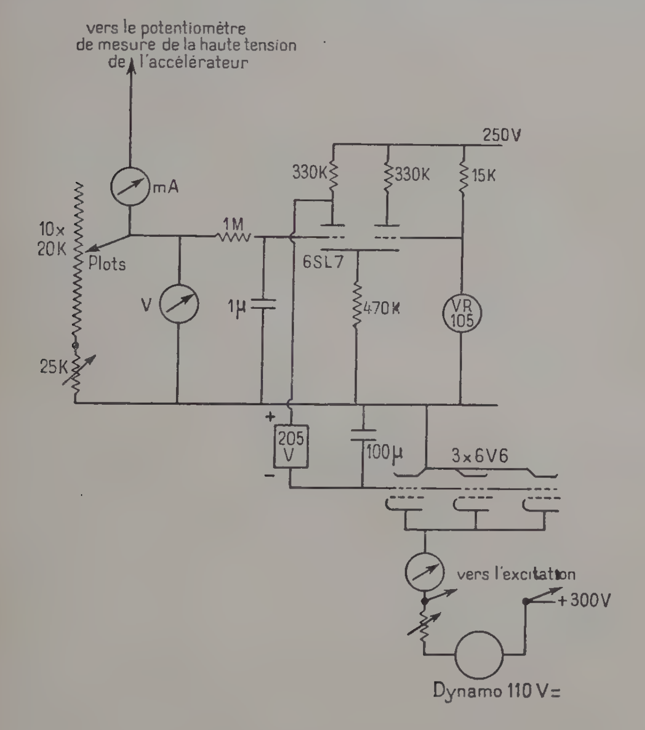
très aimablemet prêté par M. Guéron ; il a été préparé par M. Pichat.

La disposition géométrique des détecteurs est donnée par le croquis page 508. La partie électronique est identique à celle qui a été utilisée dans la première partie.

Remarque. — Le détecteur de tolane n'est pas le meilleur choix possible, car il enregistre une quantité de neutrons rapides par l'éjection de protons de recul. Un cristal d'iodure de sodium activé au thallium aurait été préférable, mais je n'en ai pas eu à ma disposition pendant les mesures.

Conditions générales des expériences.

1) Stabilité de l'accélérateur d'ions. — Ce facteur étant essentiel, j'ai apporté quelques améliorations à l'installation primitive : la haute tension de l'accélérateur est obtenue par un générateur du type



STABILISATEUR

Fig. 8.

Cockroft et Walton ; le transformateur de base est alimenté par un alternateur à 400 périodes ; on règle la haute tension en faisant varier le courant d'excitation de l'alternateur. J'ai adjoint une stabilisation automatique qui maintient une valeur moyenne fixe de la haute tension.

Fonctionnement du stabilisateur. — La haute tension est mesurée par le courant qui passe dans un potentiomètre. Une résistance réglable est placée à la base de ce potentiomètre ; sa valeur est choisie, pour chaque tension d'utilisation, de façon que la tension aux bornes de cette résistance soit de 105 V. Cette tension est comparée à une tension de référence de 105 V donnée par une VR 105 ; toute variation entraîne un changement de débit du courant qui traverse l'excitation. Pour des raisons de commodités, on n'agit que sur une fraction de courant. Il faut tenir compte de l'inertie de la colonne très haute tension, de sorte que l'effet de stabilisation n'est pas instantané. Malgré cette amélioration la stabilité n'est pas suffisante pour obtenir des mesures extrêmement précises lorsque les mesures sont très longues.

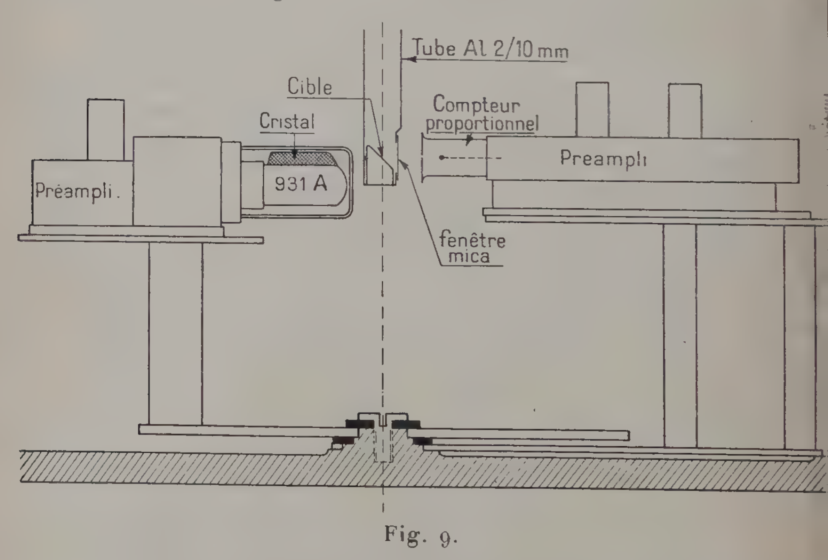


Fig. 9.

2) Disposition des cibles. — Le faisceau d'ions est dévié magnétiquement de 30° pour éliminer le faisceau d'ions moléculaires. Les diaphragmes avant et après le champ sont de 3 mm. A la sortie du champ magnétique est monté un tube de 40 cm. de longueur terminé par un diaphragme de 3 mm. L'alignement des diaphragmes est contrôlé par l'observation du faisceau sur une fenêtre de quartz qui est ensuite retirée.

La cible proprement dite est déposée sur une feuille d'or placée à 45° de la direction du faisceau d'ions. Elle est disposée dans un tube d'aluminium mince, d'épaisseur 2/10 mm et de diamètre 22 mm. De cette façon, il y a un minimum de matière au voisinage de la cible.

Dans le cas d'observation de protons de désintégration, une fenêtre mince (2 mg./cm^2 mica) est ménagée sur la paroi du tube d'aluminium, sur le parcours des protons.

Toutes les observations sont faites dans un plan perpendiculaire au faisceau d'ions. De cette façon il n'y a aucune variation du taux de comptage des détecteurs lorsque les angles d'un détecteur varient par rapport à une détection fixe de ce plan.

3) Angles solides des détecteurs. — Il est intéressant de choisir des angles solides aussi grands que possible de façon à mesurer un aussi grand nombre de coïncidences que possible dans un temps donné. Ce sont des considérations matérielles qui ont limité les valeurs de ces angles solides ; elles seront données dans chaque cas.

4) Centrage du détecteur mobile. — L'axe de rotation de ce détecteur doit passer par le centre de la cible. La précision de ce réglage est estimée à 1/2 mm. près.

5) Conditions de mesures. — Le taux de comptage du compteur proportionnel a été choisi comme référence : l'enregistrement se fait alors sur une échelle de 100 CEA et le taux est de l'ordre de 100/sec. Dans ces conditions le taux de comptage de l'autre détecteur est trop élevé pour être enregistré fidèlement par une échelle de 100 CEA ; ce second détecteur étant toujours un compteur à scintillations, il n'y a là aucun inconvénient à ce que le taux de comptage soit très grand (même très supérieur à 1 000/sec.).

Le taux de coïncidences fortuites a toujours été maintenu très faible, par rapport au taux de coïncidences vraies. Ces coïncidences ont été mesurées en intervertissant très souvent et régulièrement chaque angle de façon à éviter toute possibilité d'erreur provenant d'instabilités dans l'accélérateur ou dans les appareils électroniques.

Présentation des résultats :

Les corrélations sont représentées par une fonction de la forme $1 + A_1 \cos^2\theta + A_2 \cos^4\theta + \ldots$ Si $N_v(\theta)$ est le nombre de coïncidences vraies entre les détecteurs faisant entre eux un angle θ, rapporté à un nombre donné de désintégrations dans la cible, on a :

$$\Sigma A_i = A = \frac{N_v(\pi) - N_v\left(\frac{\pi}{2}\right)}{N_v\left(\frac{\pi}{2}\right)}.$$

Les résultats seront donnés sous la forme des valeurs de A.

Précision des résultats :

a) la précision statistique se déduit immédiatement de la loi d'additivité des carrés des déviations types. Si, pour un nombre donné de désintégrations dans la cible, $N_t(\theta)$ est le nombre de coïncidences mesurées pour l'angle et N_f le nombre de coïncidences fortuites calculées, la précision statistique sur A est :

$$\sqrt{\frac{N_t(\pi)+N_t\left(\frac{\pi}{2}\right)+N_f(\pi)+N_f\left(\frac{\pi}{2}\right)}{N_v\left(\frac{\pi}{2}\right)}};$$

b) les erreurs dues à l'excentricité de la cible sont inférieures à 2 o/o. Les erreurs indiquées seront les erreurs statistiques.

I. — ^{6}**Li**$(dp)^7$**Li**$^*(\gamma)^7$**Li**.

Expérience. — Les protons sont détectés par un compteur proportionnel du type cloche (GM4 de la GEC) fermé par une fenêtre d'aluminium mince (6 mg./cm²) et rempli d'un mélange argon-alcool classique. Ce compteur a des parois de faible épaisseur, ce qui évite les diffusions γ éventuelles. Des deutons de 600 Kev bombardent une cible de ^{6}Li isotopique. Une courbe d'absorption a permis de séparer entièrement les deux groupes correspondant au niveau fondamental du ^{7}Li et à son premier niveau excité de 478 Kev. Les maximums des pics correspondent à des écrans de 6/100 et de 8/100 d'Al. Les photons γ sont détectés par les scintillations engendrées par les électrons secondaires créés dans un cristal de tolane (diphénylacétylène) placé devant un photomultiplicateur 931 A ; ce dernier détecteur est mobile. Les mesures ont donné les résultats suivants :

180° 1 379 100 protons,
1 273 coïncidences,
310 coïncidences fortuites (calculées),
963 coïncidences vraies.

90° 1 323 000 protons,
1 162 coïncidences,
290 coïncidences fortuites.
872 coïncidences vraies.

Pour 10⁶ protons :

180° 700 coïncidences vraies.
90° 660 coïncidences vraies.

$$R = \frac{N_c(90^\circ)}{N_c(180^\circ)} = 0{,}95 \qquad A = 0{,}05 \pm 0{,}06.$$

Il n'y a donc pas d'asymétrie à la précision de l'expérience près.

Discussion. — On sait que le spin du niveau fondamental de ^{7}Li a un spin $\frac{3}{2}$. La distribution angulaire du groupe des protons correspondant à la transition au niveau excité du ^{7}Li est complexe, ce qui élimine la valeur L = 0 du moment orbital avec lequel sont émis ces protons. La valeur 1/2 du spin du ^{7}Li* est donc rendue probable par cette symétrie dans la corrélation angulaire.

Cela viendrait également appuyer le résultat symétrique de la corrélation α — γ dans la désintégration ^{10}B($n\alpha$)^{7}Li*(γ)^{7}Li donné par B. Rose et R. W. Nilson.

Une expérience préliminaire de la corrélation n — γ de ^{6}Li(dn)^{7}Be*^{7}Be*(γ)^{7}Be nous a donné une valeur R du rapport du nombre des coïncidences à 90° et 180° : R = 1,06 ± 0,08. Comme le noyau ^{7}Be est le noyau « image » du noyau ^{7}Li, il y a là encore une forte présomption pour attribuer à ^{7}Be*, donc à ^{7}Li* un spin $\frac{1}{2}$ (1).

La situation théorique est loin d'être simple (25). Les niveaux excités du ^{7}Li et ^{7}Be sont les niveaux dont il vient d'être question, puis d'autres niveaux qui correspondent à des excitations très grandes (7 Mev). Le niveau fondamental et le niveau excité forment dans les deux cas un « doublet ». Une explication consiste à admettre que les deux neutrons de la couche p ont une configuration très symétrique dont la résultante a un moment nul : par exemple une configuration $(p_{3/2}p_{3/2})_0$. Le proton impair serait dans un état $p_{3/2}$ ou un état $p_{1/2}$ pour le niveau fondamental ou le niveau excité. Globalement, le doublet correspondrait à la configuration $[(p_{3/2}p_{3/2})_0p_{3/2}]_{3/2}$ dans l'état fondamental et $[(p_{3/2}p_{3/2})_0p_{1/2}]_{1/2}$ dans l'état excité. Le rayonnement serait alors dipolaire magnétique et le niveau aurait une vie moyenne en accord avec l'expérience. Ce modèle comporte bien des difficultés, principalement celle du moment quadripolaire qui serait positif.

Toutefois, l'interprétation ci-dessus est la plus probable actuellement. L'isolement du doublet est dû essentiellement à la symétrie de la fonction d'onde des deux neutrons ; cela résulte des évaluations de Feenberg et Wigner (26) (1937). Le doublet serait alors un doublet ^{2}P dont la grandeur est directement liée aux forces spin-orbit. Ben R. Mottelson (27) et D. R. Inglis (25) ont étudié récemment l'origine de la différence d'excitation lorsqu'on compare les niveaux ^{7}Be* et ^{7}Li*. Elle est compatible avec le schéma ci-dessus.

(1) H. E. Gove et J. A. Marvey (*Phys. Rev.*, 1951, **82**, 658) ont signalé très récemment un niveau de ^{7}Li situé à 4,77 ± 0,1 Mev.

II. — $^{10}\mathbf{B}(d,p)^{11}\mathbf{B}^*(\gamma)^{11}\mathbf{B}$.

Expérience. — Les détecteurs sont les mêmes que dans l'expérience précédente. Des deutons de 790 Kev bombardent une cible de bore 10 isotopique. La courbe d'absorption donne les écrans absorbants à utiliser pour chaque groupe de protons : 4,1/10 mm. d'Al pour le groupe donnant ^{11}B dans son état fondamental, 2,6/10 mm. d'Al pour le groupe donnant ^{11}B excité de 2,14 Mev et 1,05/10 d'Al pour le groupe donnant ^{11}B excité de 4,46 Mev.

Les résultats des coïncidences vraies pour les deux angles 180° et 90° sont :

1° ^{11}B* de 2,14 Mev.

Pour 10^6 protons : 180° 630
90° 630

$$R = \frac{N_c(90°)}{N_c(180°)} = 1,0 \qquad A = 0 \pm 0,05.$$

2° ^{11}B* de 4,46 Mev.

Pour 10^6 protons : 180° 430
90° 452

$$R = \frac{N_c(90°)}{N_c(180°)} = 1,05 \qquad A = -0,05 \pm 0,05.$$

Discussion. — Le niveau fondamental de ^{11}B a un spin $\frac{3}{2}$. Le premier niveau excité de 2,14 Mev a vraisemblablement un spin $\frac{1}{2}$: en effet, l'absence de corrélation ne peut provenir d'une valeur L = 0 du moment orbital du proton émis. Le spin du second niveau excité de 4,46 Mev ne peut être fixé par notre expérience, il n'est pas du tout certain, en effet, que la distribution angulaire des protons émis ne soit pas symétrique et puisse correspondre à une valeur L = 0. Il est donc impossible de conclure en ce qui concerne ce second niveau.

III. — $^{16}\mathbf{O}(dp)^{17}\mathbf{O}^*(\gamma)^{17}\mathbf{O}$.

Des deutons de 790 Kev bombardent une cible épaisse de potasse fondue sur du cuivre. Les protons correspondants aux niveaux de ^{17}O et à son niveau excité de 870 Kev ont été séparés très nettement par la courbe d'absorption. Le compteur utilisé était un compteur EHM2 (GEC) à fenêtre de mica de 2 mg./cm². Le tube d'aluminium contenant la cible comportait lui-même une fenêtre de mica de la même épaisseur.

Les résultats sont :

Pour 10^6 protons : 180° 410 coïncidences vraies
90° 391 coïncidences vraies.

$$R = \frac{N_c(90°)}{N_c(180°)} = 0{,}95 \qquad A = 0{,}045 \pm 0{,}06.$$

Il n'y a pas d'asymétrie dans cette corrélation angulaire, à la précision des expériences près.

Discussion. — La distribution angulaire de protons correspondants à $^{17}O^*$ de 870 Kev est très asymétrique et exclut la valeur $L = 0$ du moment orbital correspondant à cette émission.

La valeur du spin du niveau fondamental de ^{17}O est $\frac{5}{2}$. La symétrie observée dans la corrélation angulaire donne une forte présomption pour le spin $\frac{1}{2}$ de $^{17}O^*$ de 870 Kev, ce qui serait en excellent accord avec la théorie de M. G. Maeyer (28) des noyaux. Pour ^{16}O, les couches $s_{1/2}$, $p_{3/2}$, $p_{1/2}$ sont complètes. Le neutron suivant se place sur la couche $d_{5/2}$, et on peut imaginer que le premier niveau excité de ^{17}O corresponde à l'excitation de ce dernier nucléon seul. Le niveau suivant serait alors soit un niveau $d_{3/2}$, soit un niveau $s_{1/2}$. Notre mesure serait compatible avec l'existence de ce niveau $s_{1/2}$ situé plus bas que $d_{3/2}$. Une autre expérience que j'ai faite en 1949 (non publiée) apporte un élément supplémentaire à l'expérience de corrélation angulaire : la distribution angulaire, par rapport à la direction des deutons incidents des γ émis dans cette réaction a été mesurée à 2 0/0 près pour différentes énergies des deutons incidents (de 600 à 1 200 Kev), et je n'ai pas trouvé d'asymétrie. S'il y avait eu corrélation angulaire $p - \gamma$, la distribution des γ aurait été asymétrique, la distribution des protons étant fortement asymétrique.

CHAPITRE II

CORRÉLATION ANGULAIRE NEUTRONS-GAMMA

Introduction.

Dans l'étude précédente, la méthode la plus sûre pour détecter des protons appartenant à un groupe d'énergie déterminée était celle du compteur proportionnel. Cela imposait un pouvoir de résolution du sélecteur $\tau > 10^{-7}$ sec.

Pour l'étude de corrélations $n - \gamma$, il fallait utiliser un détecteur de neutrons qui ait une efficacité grande aux neutrons rapides; les

substances organiques scintillantes s'imposaient naturellement, par suite de leur grande « densité » de protons. En utilisant un détecteur semblable pour les γ, il n'y avait plus aucune limite à la valeur de τ, et j'ai construit un sélecteur à 2×10^{-8} sec.

On ne peut dans ces conditions distinguer des groupes de neutrons d'énergie différente. Nous avons alors choisi des réactions nucléaires où on sait qu'il n'y a qu'une seule raie γ associée à l'émission des neutrons. L'expérience donnera alors des renseignements sur le spin du niveau excité qui est responsable de cette émission.

La disposition des détecteurs étant assez nouvelle, je l'expliquerai en détail. Dans la partie électronique, il y a une très grande simplification par suite de la suppression des amplificateurs. L'étage coïncidence est attaqué directement, à la sortie de photomultiplicateurs à 19 étages. Le pouvoir de résolution étant très amélioré par rapport aux expériences précédentes, les mesures sont plus rapides; mais cela introduit une petite difficulté, celle de compter fidèlement un nombre d'impulsions dans chaque détecteur d'environ 1 000/sec.

Construction d'un spectrographe de coïncidences avec sélecteur a pouvoir de résolution de $2 \cdot 10^{-8}$ sec. — Pour pouvoir utiliser un sélecteur à très haut pouvoir de résolution, la première condition est d'avoir des détecteurs qui répondent dans un délai très court, inférieur à 10^{-8} sec., au passage d'une particule. Ces détecteurs sont des substances scintillantes. J'ai utilisé des « phosphores plastiques » découverts et préparés au CEA par M. Pichat dans le service de M. Guéron. Ce sont des solutions à 2 o/o de tétraphénylbutadiène dans du polystyrolène. Leur grand avantage est de donner une très bonne intensité lumineuse et surtout, pour notre cas particulier, de se prêter à un montage d'une géométrie bien définie en utilisant des cylindres de $\varnothing = 22$ mm. et $L = 40$ mm.

Ces « plastiques » donnent donc une « scintillation ». La lumière est conduite à la photocathode d'un multiplicateur d'électrons par une tige de plexiglass ; il y a peu de pertes de lumière, la transmission se faisant par réflexion totale à l'intérieur de la tige. Entre la surface du « plastique » et la tige est une goutte d'huile de paraffine.

La seconde condition essentielle pour pouvoir utiliser simplement un sélecteur à $2 \cdot 10^{-8}$ sec. est que les impulsions sortant des photomultiplicateurs aient une amplitude de plusieurs volts, de façon à ce qu'aucune amplification par tubes électroniques ne soit nécessaire. La technique admirable, développée par M. Lallemand, a récemment abouti à la réalisation de cellules à 19 étages multiplicateurs. Nous devons à son amabilité et à sa compréhension d'avoir pu être en possession de deux telles cellules.

Les performances de ces photomultiplicateurs sont très remarquables : le bruit de fond dû à l'émission thermique d'électrons de la

photocathode est entièrement négligeable dans les expériences que nous avons faites. L'amplification donne des impulsions sur l'électrode collectrice supérieures à 3 V. J'ai modifié légèrement le montage initial de ces cellules de façon à brancher aussi près que possible de l'électrode finale la grille d'une lampe montée en cathode follower de façon à éviter des capacités parasites. J'ai aussi adjoint des tubes permettant d'introduire une nacelle d'anhydride phosphorique. Sur les conseils de M. Lallemand, j'ai utilisé pour obtenir les tensions des diverses électrodes un pont de résistances de faibles valeurs (20 Kohms) et des alimentations hautes tensions stabilisées à mieux que 1/1 000.

PARTIE ÉLECTRONIQUE

Le schéma des hautes tensions est donné sur la figure 10. L'électrode collectrice est connectée aux grilles d'une 6J6 dont les deux parties triodes sont montées en parallèle. Ce tube est monté en cathodefollower, la charge cathodique étant un câble coaxial d'impédance caractéristique 150 ohms, monté comme il sera expliqué plus loin. Au schéma donné par Garwin, j'ai adjoint une seconde

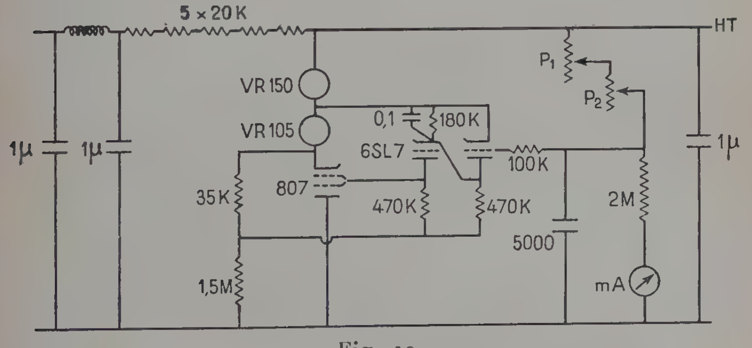


Fig. 10.

triode destinée à donner des impulsions longues et standard qui sont ensuite comptées par une échelle de 1 000 dont le montage sera donné plus loin. La sensibilité de cette seconde lampe est réglée de façon à ce que le comptage des impulsions à sa sortie soit le même que celui à la sortie du sélecteur, lorsque les deux grilles d'entrée du sélecteur sont fixées sur le même canal.

Comptage des impulsions de chaque détecteur. — La sortie correspondante de chaque préampli est connectée à une échelle prélimi-

naire de 10 qui a été réalisée suivant le schéma de Regener : la première lampe limite l'amplitude des impulsions. Après le système en anneau de Regener, est une lampe de couplage à une échelle de 100 CEA. Un petit tube cathodique permet de s'assurer du bon fonctionnement de ce système.

Ce procédé permet d'enregistrer fidèlement des impulsions dont la cadence est de 2 000/sec.

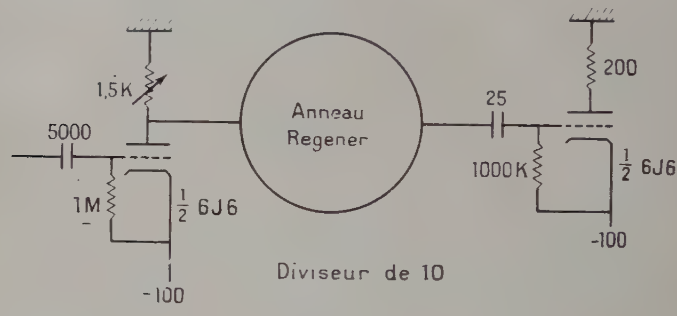


Fig. 11.

Sélecteur. — Le schéma est inspiré de celui de Garwin (29). L'étage coïncidence est directement attaqué sans amplification. Cet

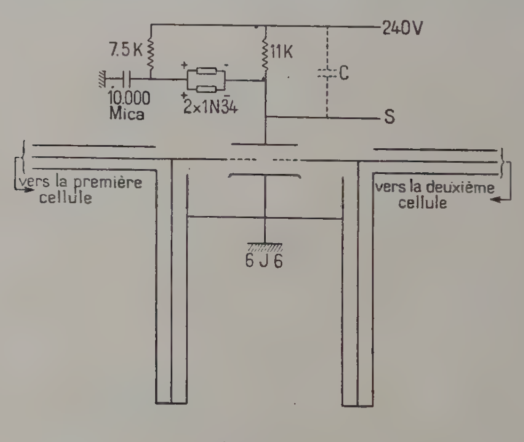


Fig. 12.

étage est une lampe 6J6 montée suivant le modèle Rossi. Sur les grilles d'entrée est monté un coaxial formant ligne à retard de $2 10^{-8}$ sec. Ce coaxial est identique à celui qui arrive des cathodefol-

lowers (impédance caractéristique 150 ohms). Les deux plaques sont communes et la résistance de charge est divisée en deux parties : l'une est constituée par des diodes IN34 qui sont parcourues par un courant légèrement supérieur à celui qui passe dans chacune des triodes de la 6J6. Une impulsion isolée ne peut pas provoquer de

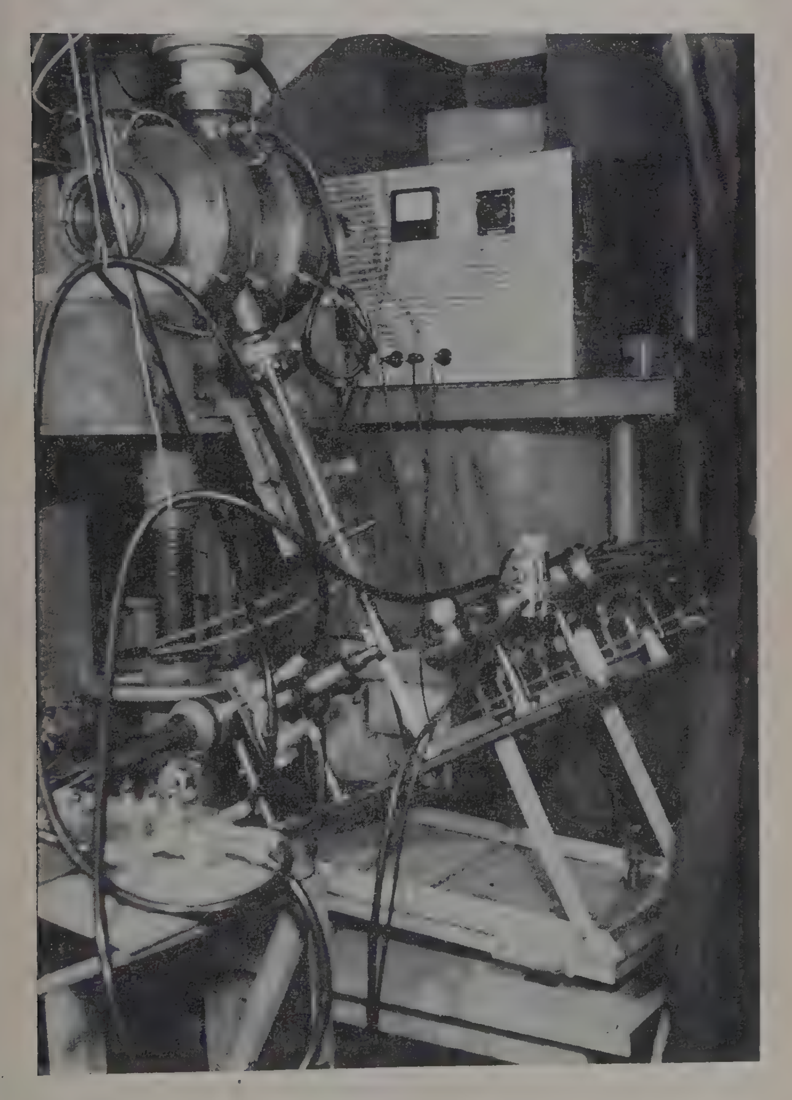


Fig. 13.

changement important de la tension des plaques car le courant fourni par les diodes provient du point noté A qui est à un potentiel très voisin de celui des plaques. Au contraire, avec deux impulsions simultanées, le courant à travers les diodes s'annule, et tout se passe comme si le condensateur noté C (capacités parasites et capacités des tubes) était chargé à travers 11 000 ohms ; l'impulsion résultante passe à travers un discriminateur à diode (IN34) et est amplifiée, allongée et envoyée dans une échelle de 100 CEA. L'ensemble du sélecteur comporte 5 lampes et s'est avéré d'une stabilité remarquable.

Pouvoir de résolution. — Il est difficile de donner une valeur définitive de ce pouvoir de résolution. En effet, les impulsions n'ont ni une amplitude ni une forme standardisée. Cependant, il est facile de mesurer les coïncidences fortuites en introduisant un délai d'environ $5 10^{-8}$ sec. dans l'un des canaux à l'aide d'un long coaxial. Il correspond environ à $2 10^{-8}$ sec.

Disposition générale de l'expérience. — Le faisceau d'ions subit une déviation magnétique et est diaphragmé à 3 mm. Les cibles sont

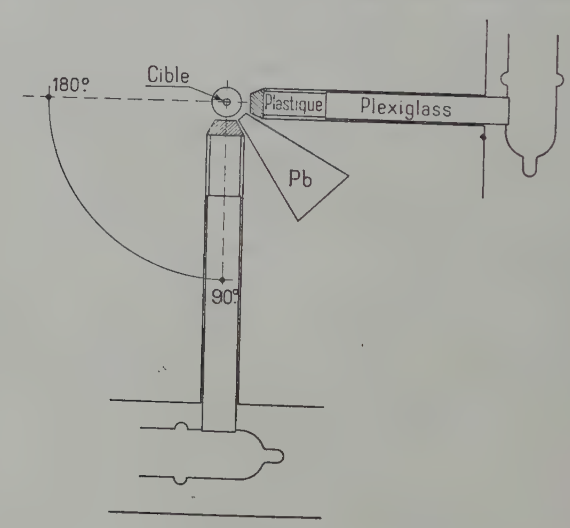


Fig. 14.

placées comme dans les expériences précédentes. Les détecteurs sont placés comme l'indique la figure 14 et la photographie correspondante (fig. 13).

Corrections a apporter aux mesures expérimentales. — 1) *Correction de diffusion.* — Lorsque l'angle entre les deux détecteurs est

90°, la probabilité pour qu'un photon donnant un effet Compton dans un des détecteurs soit diffusé dans la direction de l'autre détecteur est importante. Une protection par un absorbant de plomb en forme de coin entre les deux détecteurs est utilisée. Dans chaque cas, il faut étudier l'influence de cet absorbant. Je l'ai fait en étudiant les coïncidences avec plomb, sans plomb et avec une épaisseur de plomb moitié. J'en ai déduit un coefficient d'absorption qui donne la correction à effectuer : l'excès des coïncidences dues à la diffusion est supposé suivre une loi en e^{-x}, x étant l'épaisseur de l'absorbant, on mesure les valeurs pour $x = 0$, $x = \frac{1}{2}$, on en déduit la valeur restante $x = 1$.

2) *Correction de géométrie.* — Les détecteurs sont vus de la cible sous des angles solides qui sont nécessairement assez grands. Soient ces angles solides supposés identiques. Dans le cas où la corrélation a une expression de la forme $1 + A \cos^2 \theta$, l'expérience donnera une valeur B d'où on déduit A par la formule (37) : $A = B(1 + \frac{1}{3} \Omega \sqrt{2 + B})$. J'ai pris pour les corrections une valeur $\Omega = 0{,}3$ stéradian [1].

3) *Corrections dues aux rayons cosmiques.* — De telles coïncidences n'apportent qu'une correction inférieure à 1 o/o et je les ai négligées.

HAUTE TENSION

P_1 et P_2 potentiomètres de réglage fin et grossier. Le schéma s'inspire de celui donné par Elmore et Sands [2].

Il y aurait avantage à utiliser deux VR150 au lieu d'une seule et, si possible, d'utiliser des tubes stabilisateurs meilleurs, tels des 5651. Je n'ai pu le faire pour des raisons de manque de matériel. Avec les valeurs indiquées, une ondulation d'environ 0,1 V subsiste pour une haute tension de 2 000 V.

PRÉAMPLIFICATEUR

Remarque. — La résistance de 180 ohms a l'intention, compte tenu de la pente de la 6J6, de représenter la valeur 150 ohms, impédance caractéristique du câble coaxial utilisé, de façon à éviter toute

(1) La formule donnée n'est exacte en toute rigueur que pour un détecteur de section rectangulaire. Pour un détecteur de section circulaire on a $\frac{B - A}{A} = -\frac{\Omega}{2\pi}(3 + A)$ (Walter, Huber, Zünti, réf. 37). La modification ainsi entraînée est de 0,5 o/o, donc négligeable.

(2) Elmore et Sands. *Electronics*, Mc Graw Hill, 1949, 382.

réflexion lors du retour de l'impulsion initiale sur la cathode. Il est difficile de fixer une valeur très exacte de la valeur idéale de la résistance à utiliser dans ce cas. J'ai simplement choisi une valeur un peu supérieure à 150 ohms. Cette partie du circuit a été empruntée au schéma publié par Garwin (29).

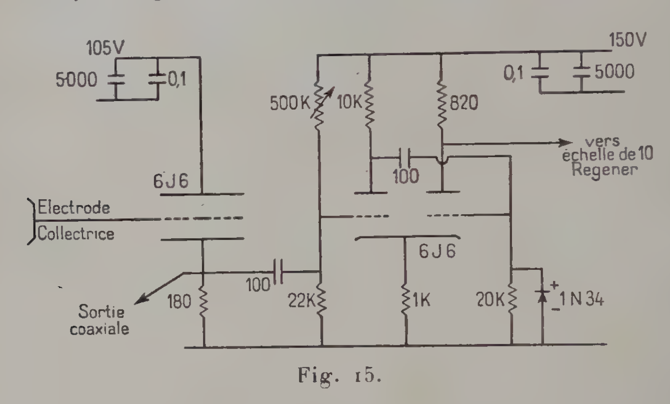


Fig. 15.

Expérience de corrélation neutron-gamma.

I. — ^{7}**Li**$(dn)^8$**Be**$^*(\gamma)^8$**Be**.

Dans une expérience précédente, j'ai établi que de telles coïncidences neutron-gamma existent. J'ai étudié la corrélation correspondante. L'efficacité de nos détecteurs aux neutrons correspondants ($\sim$ 10 Mev) a été calculée d'environ $\frac{1}{4}$.

Dans le bombardement du lithium 7 par les deutons, il y a formation de ^{8}Li qui est émetteur β. J'ai protégé les détecteurs de ces β en plaçant entre cible et détecteur des cônes de fer de hauteur 10 mm. Le fer a été choisi pour éviter une probabilité trop grande de bremstrahlung.

Première série de mesures. — Un faisceau de deutons de 550 kV a été utilisé dans une première série de mesures. La fonction d'excitation (30) de la réaction présente deux résonances, la première à 650 Kev, la seconde à 1 020 Kev. J'ai choisi une énergie de deutons de 550 Kev pour nous placer dans les conditions de la première résonance avec toutefois une énergie un peu inférieure de façon à limiter autant que possible la formation de ^{8}Li (30). La cible était un dépôt d'oxyde de lithium épais. Les résultats sont :

Le rapport R du nombre de coïncidences à 90° par rapport au nombre de coïncidences à 0° est R = 1,68. Correction de diffusion : — 0,11.

$B = \frac{0,57}{1,57} = 0,362$. D'où A = — 0,41 ± 0,03 (Précision relative 6 o/o).

Deuxième série de mesures. — Des mesures analogues ont été faites pour des deutons d'énergie 1 100 Kev et une cible peu épaisse de façon à se placer dans les conditions de la deuxième résonance de la fonction d'excitation.

J'ai été surpris par l'importance de la correction de diffusion dans ce cas.

Les rapports R sont :

Sans plomb :	R = 3,47
Avec plomb : coin de 15°	R = 2,38
Avec plomb : coin de 30°	R = 1,64

La correction de diffusion calculée est de l'ordre de — 0,6 à 0,7. Cette correction est assez arbitraire, car on suppose une absorption de ces coïncidences de diffusion de la forme $e^{-\lambda x}$. L'origine des gammas diffusés est à trouver, soit dans les gammas du carbone qui se trouve sur la cible ou dans les diaphragmes, soit dans les gammas de la réaction $^{16}O(dp)^{17}O^*$, soit enfin dans les gammas provoqués par l'absorption des β de ^8Li dans le fer. On voit la complexité d'une interprétation.

On peut cependant conclure que B et par conséquent A ont des valeurs voisines de zéro. A est estimé : A = 0,0 ± 0,2, l'erreur indiquée tenant compte de l'incertitude sur le calcul de la correction de diffusion.

II. — ^{6}Li$(dn)^7$Be$^*(\gamma)^7$Be.

Une cible de lithium 6 isotopique a été bombardée par des deutons de 550 Kev. Nous avons étudié la corrélation neutron-gamma par la même méthode que dans l'expérience précédente. La correction de « diffusion » est négligeable dans ce cas. Les résultats sont donnés dans la deuxième partie p. 511. Cette réaction est en effet la réaction image de $^6Li(dp)^7Li^*(\gamma)^7Li$; le rôle des protons et des neutrons étant interverti. Il nous a semblé normal de ne pas dissocier ces deux études.

TROISIÈME PARTIE

PARTIE THÉORIQUE

1) Corrélation $\alpha - \gamma$.
2) Corrélation $n - \gamma$ ou $p - \gamma$ dans le cas de réactions provoquées par deutons.
3) Calculs numériques relatifs à la corrélation de ${}^7Li(dn){}^8Be^*(\gamma){}^8Be$.

Introduction.

A l'époque (1949) (31) où ont été publiés les calculs théoriques qui vont suivre, la théorie des corrélations $\gamma - \gamma$ de Hamilton et de Goertzel donnait la direction générale à suivre, c'est-à-dire essentiellement en ce qui nous concerne ici la méthode exposée dans Condon et Shortley sur la décomposition d'un vecteur spin J en deux vecteurs I et L. B. T. Feld (32) et S. Devons (32) avaient également donné les résultats numériques des calculs de corrélation $\alpha - \gamma$ pour la réaction : ${}^{10}B(n\alpha){}^7Li^*(\gamma){}^7Li$.

L'extension de ces calculs au cas de corrélations $n - \gamma$ ou $p - \gamma$ ne va pas sans une complication assez délicate : il faut tenir compte du moment angulaire total enlevé au noyau initial par suite de l'émission de la particule lourde : il y a d'une part un moment orbital L et d'autre part un spin $\frac{1}{2}$. La composition des deux donne $L + \frac{1}{2}$ ou $L - \frac{1}{2}$; il sera montré que les deux valeurs interviennent simultanément et sans interférence entre elles.

Interprétation qualitative de la méthode des calculs. — On peut se faire une idée générale de la conduite des calculs de la façon suivante :

Dans le calcul de la corrélation théorique, seules les parties angulaires des fonctions d'onde interviennent.

Il faut écrire la conservation de la quantité de mouvement : cela s'exprime de la façon suivante : les parties angulaires sont des fonctions qui appartiennent à une certaine représentation du groupe des rotations. Envisageons les états successifs : par exemple, l'état initial d'un noyau A de spin J, puis l'état intermédiaire avec le noyau B de spin I et la particule lourde émise avec un moment angulaire L. Les fonctions angulaires de ces états appartiennent à des

représentations différentes du groupe des rotations. Ces représentations sont liées et les relations qui traduisent cette liaison expriment en même temps la conservation de la quantité de mouvement.

On arrive ainsi à la connaissance de l'orientation du noyau B par rapport à la direction de l'émission de la particule lourde : on a ainsi tenu compte de la « mémoire » de B.

Il suffit ensuite d'étudier l'émission γ par ce noyau B qui a une orientation déterminée. C'est ainsi qu'on aboutit à la valeur théorique de la corrélation angulaire.

Corrélations angulaires $\alpha - \gamma$. — Supposons que le noyau A émet un groupe d'α dont l'émission est suivie d'une émission γ. Prenons le cas de noyaux radioactifs naturels. Le noyau A a une orientation quelconque : son vecteur de spin J a des projections M sur un axe de référence, de valeurs comprises entre $-J$ et $+J$, qui sont toutes également probables. Choisissons comme axe Oz de référence la direction de l'observation de la particule α. Nous supposons que la particule est émise avec un moment angulaire L ; la projection de L sur Oz, pour toutes les particules détectées suivant Oz, est nulle. Le noyau résiduel est le noyau C, de spin I. La projection de I suivant Oz est M_I. En écrivant la conservation du moment total, on a $M = M_I + M_L$, c'est-à-dire $M = M_I$.

Premier stade : calcul de différentes probabilités d'une projection M *du spin* I *de* C.

$$A \rightarrow C + \alpha$$

Spin : $\vec{J} \rightarrow \vec{I} + \vec{L}$

Projection : $M \rightarrow M + O.$

Les fonctions Ψ représentant les états des noyaux peuvent s'envisager sous la forme d'un produit d'une fonction décrivant l'état interne et d'une fonction décrivant la propriété angulaire, fonction que nous désignerons par φ. Les $2J + 1$ fonction $\varphi_M^J(A)$ (parties angulaires de $\Psi_M^J(A)$) sont les vecteurs de base de la représentation D_J du groupe des rotations. Les $(2I + 1)(2L + 1)$ fonctions $\varphi_{M_I}^{J1}(C) \times \varphi_{M_L}^{L}(\alpha)$ sont les vecteurs de base de la représentation $D_I \times D_L = D_{I+L-\lambda} = D$ (où $\lambda = I + L - J$). Les φ_M^J se transforment (33) comme :

$$\sum_{M_1 + M_2 = M} \rho^J C^J_{M_I, M_L} \varphi^I_{M_I} \varphi^L_{M_L}$$

où C (°) est un coefficient des séries de Clebsch Gordan.

(°) :

$$C^J_{M,0} = \sum_{\nu} (-1)^\nu \frac{L!\,[(I+M)!\,(I-M)!\,(J+M)!\,(J-M)!]^{1/2}}{(I-M-\nu)!\,(J-L+M+\nu)!\,(L-\nu)!\,(J-I+\nu)!\,\nu!\,(\lambda-\nu)!}$$

La probabilité de transition $A \rightarrow C + \alpha[\Psi^J_M(A),\ \Psi^I_M(C),\ \Psi^L_0(\alpha)]^2$ contiendra le facteur angulaire $[C^J_{M,0}]^2$.

L'état du système sera alors décrit par la fonction d'onde d'espace : $C^J_{M,0}\varphi^I_M(C) \times y^L_0(\theta)$, la fonction $\varphi^L_0(\alpha)$ étant la fonction $y^L_0(\theta)$.

Il suffit de faire $\theta = 0$ et il reste donc essentiellement :

$$C^J_{M,0}\varphi^I_M(C).$$

La probabilité pour que I ait la projection M sur Oz est donc $[C^J_{M,0}]^2$.

Deuxième stade. — Calcul des probabilités de l'émission de gammas pour différents angles θ de la direction d'émission du photon avec Oz. Le calcul suppose implicitement que l'ordre établi à la fin du premier stade n'est pas troublé par le champ magnétique, atomique, c'est-à-dire que la vie moyenne de l'état intermédiaire est suffisamment courte [1] (inférieure à environ 10^{-9} secondes). Tous les cas étudiés dans la partie expérimentale répondent à cette condition.

Le noyau C se désexcite et donne le noyau B de spin I_0. Le rayonnement émis a un ordre multipolaire l. Au point de vue des rotations la fonction d'onde des photons se comporte suivant le groupe D_l. l a la projection m sur Cz.

	C $\rightarrow$	B + $h\nu$
Spin :	I	$I_0 + 1$
Projection :	M	M_0, m où $m = M - M_0$.

Nous connaissons les différentes probabilités des valeurs M. Les probabilités concernant m se calculent de la même façon à l'aide de coefficients $K^I_{M_0,m}$ analogues aux $C^J_{M_I M_L}$.

La probabilité de détection du γ suivant une direction faisant un angle θ avec Oz est donnée à partir des fonctions φ^l_m.

$$\left.\begin{aligned} |\varphi^1_0|^2 &= 3(1 - \cos^2\theta) \\ |\varphi^1_{\pm 1}|^2 &= \frac{3}{2}(1 + \cos^2\theta) \end{aligned}\right\} \text{émission dipolaire}$$

$$\left.\begin{aligned} |\varphi^2_0|^2 &= \frac{5}{2}(6\cos^2\theta - 6\cos^4\theta) \\ |\varphi^2_{\pm 1}|^2 &= \frac{5}{2}(1 - 3\cos^2\theta + 4\cos^4\theta) \\ |\varphi^2_{\pm 2}|^2 &= \frac{5}{2}(1 - \cos^4\theta) \end{aligned}\right\} \text{émission quadripolaire}$$

Ces fonctions ont été calculées par Heitler (34) et sont proportionnelles au carré du vecteur de Poynting. La fonction $f(\theta)$, distribution

[1] H. Aeppli, H. Frauenfelder, M. Walter (*Helv. Phys. Act.*, 1951, **24**, 333) ont discuté récemment cette question à la lumière d'expériences très intéressantes.

des γ associés aux α émis suivant Oz est la moyenne correspondant aux diverses orientations initiales de A :

$$f(\theta) = C^{te}\, l \sum_{M=-J}^{+J} | C^{J}_{M,0} |^2 \sum_m | K^{I}_{M_0,m} |^2 (\varphi^l_m)^2.$$

Remarques. — 1) Les études de corrélations ne permettent pas de distinguer entre un rayonnement multipolaire électrique ou magnétique. On peut cependant quelquefois avoir des indications en regardant les parités des différents niveaux.

2) Il ne peut y avoir de corrélation si $L = 0$, ou si $I = 0$ ou $\frac{1}{2}$. Dans ces trois cas $f(\theta) = C^{te}$.

3) Dans le calcul des coefficients il y a une simplification du fait que par exemple $| K^{I}_{-M_0,-m} | = | K^{I}_{M_0,m} |$.

Cette égalité est nécessaire pour des raisons de symétrie.

Corrélation $n - \gamma$ ou $p - \gamma$ dans le cas de réactions provoquées par deutons. — *Hypothèse 1.* — Il y a formation d'un noyau composé A auquel appartient une valeur J bien déterminée du spin. Cette hypothèse est certainement exacte lorsque la fonction d'excitation de la réaction *dp* ou *dn* présente des pics de résonance.

L'orientation du vecteur J n'est pas arbitraire ; elle ne peut être choisie symétrique que si le deuton incident est capturé avec un moment angulaire nul (onde S).

Nous prendrons comme axe de référence Oz un axe situé dans un plan perpendiculaire à la direction des deutons incidents ; les projections Mj de J sont alors telles que les projections Mj et $-Mj$ sont également probables.

L'émission de la particule lourde par le noyau A est observée dans la direction Oz. Le moment orbital L avec lequel cette émission a lieu a donc une projection nulle suivant Oz.

Considérations sur les valeurs de L et sur le moment total emporté par l'émission du neutron. — Sur le choix des valeurs L, on peut remarquer les limitations suivantes :

a) Seules des valeurs de L faibles sont probables : $L\lambda < R$.

b) Il n'y a pas *a priori* d'exclusion pour plusieurs valeurs de L différentes ; cependant, pour des raisons de parité, on ne peut choisir que des valeurs soit paires, soit impaires de L. On aurait ainsi par exemple à envisager $L = 1, 3, 5\ldots$ Si les valeurs 1 et 3 peuvent intervenir, la valeur 1 est infiniment plus probable.

Dans le cas de forces spin-orbite importantes, il serait hypothétiquement possible d'envisager une émission où le moment total emporté serait J avec deux valeurs possibles L, L + I donnant la même valeur de J. Toutefois l'une de ces valeurs serait seule permise par suite de la conservation de la parité. On peut donc fixer une valeur de L.

Le moment total emporté par l'émission de la particule lourde est nécessairement $L \pm \frac{1}{2}$; les deux valeurs sont possibles. On peut envisager les cas $L + \frac{1}{2}$ ou $L - \frac{1}{2}$ à l'exclusion d'un mélange des deux en faisant l'hypothèse que le niveau considéré de A ne peut émettre de particule lourde qu'avec un moment total soit $L + \frac{1}{2}$, soit $L - \frac{1}{2}$, par suite de forces spin-orbit importantes ; les deux niveaux correspondant à $L + \frac{1}{2}$ et à $L - \frac{1}{2}$ étant alors d'énergie distincte. On peut aussi envisager que les deux cas $L \pm \frac{1}{2}$ sont probables ; dans ce cas, on peut admettre qu'il n'y a pas interférence entre ces deux possibilités. En effet, si on envisage l'interaction du neutron avec le noyau résiduel, cette interaction peut dépendre de L, éventuellement du spin de la particule sortante, mais il n'y a pas de raison pour faire intervenir une interaction dépendant de l'orientation du spin du neutron par rapport à son propre moment orbital ; de la sorte, les deux valeurs $L \pm \frac{1}{2}$ peuvent intervenir, sans interférence entre les deux états correspondants.

Calcul de la formule générale. — La formule théorique s'obtient par une méthode analogue à celle qui vient d'être développée dans le cas $\alpha - \gamma$. Les différentes fonctions d'ondes ont des parties angulaires qui peuvent être considérées comme des vecteurs dans des représentations D_J, $D_{L\pm\frac{1}{2}}$, et D_I du groupe des rotations. En écrivant que $D_J = D_{L+\frac{1}{2}} D_I + D_{L-\frac{1}{2}} D_I$ on a une décomposition qui fait apparaître les fonctions d'onde $W_{L+\frac{1}{2}}$ et $W_{L-\frac{1}{2}}$, parties angulaires des fonctions d'onde du neutron sortant avec des coefficients $C^J_{L+\frac{1}{2}, I, m_{L+\frac{1}{2}}}$ [1] et $C^J_{L-\frac{1}{2}, I, m_{L-\frac{1}{2}}}$ comme précédemment.

Nota. — La décomposition de $W_\pm$ en $\gamma_L \times S\left(\frac{1}{2}\right)$ s'obtient en écrivant que $D_{L\pm\frac{1}{2}} = D_L \times D_{1/2}$; voir par exemple le livre de Van den Waerden, p. 100.

(1) μ étant la projection du spin de la particule lourde, on a :

$$C^J_{L+\frac{1}{2}} = \sum_\nu \frac{(-1)^\nu\left[(I+M_I)!\,(I-M_I)!\left(L+\frac{1}{2}+\mu\right)!\left(L+\frac{1}{2}-\mu\right)!\,(J+M)!\,(J-M)!\right]^{1/2}}{(I+M_I-\lambda+\nu)!\,(I-M_I-\nu)!\left(L+\frac{1}{2}+\mu-\nu\right)!\left(L+\frac{1}{2}-\mu-\lambda+\nu\right)!\,\nu!\,(\lambda-\nu)!}$$

Le coefficient $C_{L+\frac{1}{2}}$ est analogue.

Strictement parlant, les fonctions $W_{\pm}$ sont multipliées par un facteur de phase arbitraire. Lorsque, dans le calcul des probabilités, on fait la moyenne sur ces facteurs de phase, on élimine alors les termes d'interférence.

Les fonctions $W_{L+\frac{1}{2}}$ et $W_{L-\frac{1}{2}}$ étant :

$$W_{L+\frac{1}{2}} = \alpha_+ y_L^{\left(m-\frac{1}{2}\right)} u_1 + \beta_+ y_L^{\left(m+\frac{1}{2}\right)} u_2$$

$$W_{L-\frac{1}{2}} = \alpha_- y_L^{\left(m-\frac{1}{2}\right)} u_1 + \beta_- y_L^{\left(m+\frac{1}{2}\right)} u_2$$

avec :

$$\alpha_+ = \sqrt{L + m + \frac{1}{2}}$$

$$\beta_+ = \sqrt{L - m + \frac{1}{2}}$$

$$\alpha_- = -\sqrt{L - m + \frac{1}{2}}$$

$$\beta_- = \sqrt{L + m + \frac{1}{2}}$$

Les fonctions u_1 et u_2 étant les fonctions de spin usuelles.

Un niveau de A défini par J et M_J donnera donc les deux probabilités suivantes pour les projections de I :

$$M_J \begin{cases} M_I = M_{J-\frac{1}{2}} : \left[D_{M_I,-\frac{1}{2}}\right]^2 = \left[C^J_{L+\frac{1}{2},L,+\frac{1}{2}}\right]^2 \alpha_+^2 + \left[C^J_{L-\frac{1}{2},L,+\frac{1}{2}}\right]^2 \alpha_-^2 \\ M_I = M_{J+\frac{1}{2}} : \left[D_{M_I,+\frac{1}{2}}\right]^2 = \left[C^J_{L+\frac{1}{2},L,-\frac{1}{2}}\right]^2 \beta_+^2 + \left[C^J_{L-\frac{1}{2},L,-\frac{1}{2}}\right]^2 \beta_-^2. \end{cases}$$

Ces deux coefficients sont à multiplier par la probabilité p_{M_J} d'une orientation initiale correspondante de A (on a $p_{M_J} = p_{-M_J}$).

Ensuite, en composant les valeurs différentes de M_J, on a les probabilités d'avoir une valeur M_J du spin I du noyau B.

Il suffit ensuite de poursuivre le calcul comme dans le cas $\alpha - \gamma$.

On aura finalement une corrélation de la forme :

$$f(\theta) = C^{te} \sum_{M_J} \left[p_{M_J=M_I+\frac{1}{2}} \left(D_{M_I,-\frac{1}{2}}\right)^2 + p_{M_J=M_I-\frac{1}{2}} \left(D_{M_I,+\frac{1}{2}}\right)^2\right] \sum_m \left| K^i_{M_0,m} \varphi^1_m \theta \right|^2$$

Simplification des calculs. — 1) Si $L = 1$, il ne peut y avoir de termes supérieurs à $\cos^2 \theta$ dans la corrélation (C. N. Yang (36)).

2) Il y a, ici également, des symétries dans le calcul des coefficients C (voir le cas $\alpha - \gamma$).

Hypothèse 2. — Il n'y a pas formation d'un noyau composé dans un état de spin déterminé. C'est le cas lorsque les excitations du noyau composé sont très grandes et aboutissent à une zone d'excitations où les niveaux se chevauchent. Il est alors possible que divers niveaux du noyau composé interviennent simultanément. Dans ce cas les calculs sont complexes. Ces phénomènes interviennent dans les calculs de distribution angulaire.

Hypothèse 3. — Les processus *dn* et *dp* ne se font pas avec pénétration du deuton dans le noyau cible, le proton seul ou le neutron seul étant capturés. On peut imaginer un processus du genre Oppenheimer Philipps, dans le cas de réactions *dp*, où le deuton incident est polarisé par le champ coulombien ; le neutron s'approche du noyau et est capturé avec un moment angulaire nul. Un tel processus ne peut donner lieu à une corrélation angulaire. Toutefois, les probabilités d'un processus du type Oppenheimer Philipps et d'un processus de capture d'un deuton en entier sont, pour des noyaux de Z 10 et des deutons d'énergie 500 Kev, dans un rapport voisin de 1 (35). On peut alors avoir simplement diminution de la corrélation angulaire.

Remarques générales. — Il ne peut y avoir de corrélation dans les cas suivants quelles que soient les hypothèses faites :

1) $L = 0$. L'émission de la particule lourde n'introduit aucun changement angulaire dont le noyau résiduel puisse garder la mémoire.

2) $I = \frac{1}{2}$ ou $I = 0$. Il n'y a pas d'orientation privilégiée possible de ce noyau et l'émission γ par un tel noyau est nécessairement isotrope. Si on peut être assuré que L est différent de zéro, par exemple par la distribution asymétrique des particules de désintégration, et si on n'observe pas de corrélation, on est en droit de conclure que $I = \frac{1}{2}$ ou $I = 0$ suivant le cas.

Interprétation de la corrélation $n - \gamma$ de $^7Li(dn)^8Be^*(\gamma)^8Be$.

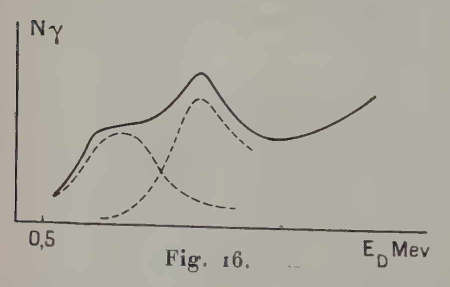


Fig. 16.

Résultats expérimentaux. — La courbe d'excitation (nombre de γ de 4,9 Mev en fonction de l'énergie des deutons frappant une cible mince) peut se décomposer en deux pics correspondant à deux niveaux du noyau composé ^9Be.

Pour une énergie $E_d = 550$ Kev, des deutons incidents, nous avons trouvé une corrélation de la forme $1 + A\cos^2\theta$ avec :

$$A \doteq -0{,}41 \pm 0{,}03.$$

Pour $E_d = 1\,100$ Kev, on a :

$$A = 0 \pm 0{,}2.$$

COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS DES CALCULS NUMÉRIQUES. — La théorie donne une forme de corrélation qui dépend des facteurs suivants : le spin du noyau de ^{9}Be : J ; le moment angulaire L avec lequel est émis le neutron ; le spin du noyau de ^{8}Be* : I ; le spin du noyau de ^{8}Be fondamental : I_0. Chaque groupe de valeurs de J, L, I, I_0 donne une valeur de A. On peut voir d'après les tableaux qui suivront que les valeurs de A ainsi trouvées sont en général très différentes les unes des autres, ce qui permet une interprétation unique des valeurs J, L, I, si on suppose $I_0 = 0$; cette hypothèse sur I_0 semble normale, tous les noyaux pair-pair (nombre de neutrons pair et nombre de protons pair) ayant un spin nul.

J'ai fait les calculs théoriques dans les cas suivants : le spin du noyau ^{9}Be* (noyau composé) est : $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{2}$; $\frac{5}{2}$; $\frac{7}{2}$; le spin du noyau ^{8}Be* : 1 ; 3. Les valeurs paires ont été exclues. Cependant un niveau $I = 2$, impair, serait possible. Mais la radiation correspondante, si ^{8}Be a un spin $I_0 = 0$, serait alors quadripôle magnétique et cela nous a semblé peu vraisemblable. Le spin du noyau ^{8}Be fondamental est supposé 0 ou 2. Le moment angulaire L avec lequel est émis le neutron : 1 ; 2.

1) $E_d = 550$ *Kev.* — La seule valeur théorique la plus voisine de $A_{ex} = -0{,}41 \pm 0{,}03$ correspond à ^{9}Be* spin $J = \frac{1}{2}$, ^{8}Be* spin $I = 1$, ^{8}Be fondamental spin $I_0 = 0$ et $L = 1$.

On a alors $A_{th} = -0{,}43$.

Une autre valeur est assez proche et correspond à ^{9}Be* $J = \frac{1}{2}$, ^{8}Be* $I = 3$, ^{8}Be $I_0 = 2$.

Dans ce cas avec un rayonnement gamma supposé dipolaire, on a alors $A_{th} = -0{,}44$ $L = 2$. Mais il est difficile de concevoir que le spin I_0 de ^{8}Be est différent de zéro. Je retiens donc les valeurs indiquées en premier lieu.

La théorie ne donne pas de renseignements sur le type de radiation émise : il peut y avoir émission dipolaire soit électrique, soit magnétique. Des considérations de parité peuvent nous renseigner dans le cas où le deuton incident est capturé dans un état S : en effet, la parité de ^{9}Be* serait impaire (l'état fondamental du ^{7}Li est considéré impair). Comme $L = 1$, la parité du niveau de ^{8}Be* serait paire. Comme le niveau fondamental de ^{8}Be est certainement pair, la transition serait dipolaire magnétique. Le moyen de voir si le deuton est capturé dans un état S est d'étudier la distribution angulaire des neutrons ; cette étude n'a pas été faite pour $E_d = 550$ Kev.

2) $E_d = 1{,}1$ *Mev.* — Le calcul théorique donne de multiples cas

compatibles avec l'expérience. On peut seulement indiquer que $^{9}Be^{*}$ a alors un spin $J > \frac{1}{2}$.

Remarque. — J'ai fait également les calculs dans le cas où l'émission du neutron provoque le départ d'un moment de rotation $L + \frac{1}{2}$ ou $L - \frac{1}{2}$ isolément. Les valeurs ainsi calculées pour A sont alors incompatibles avec l'expérience.

Exemple de calculs. — A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les calculs dans le cas où $^{9}Be^{*}$ spin $J = \frac{1}{2}$; $L_{neutron} = 1$, $^{8}Be^{*}$ $I = 1$, ^{8}Be $I_0 = 0$

Calcul des coefficients C :

μ, projection du spin du neutron	M_J	M_I	$C_{L+\frac{1}{2}}$	$C_{L-\frac{1}{2}}$
$\mu = +\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-1
	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\sqrt{2}$
$\mu = -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	1	1	$\sqrt{2}$
	$-\frac{1}{2}$	0	$-\sqrt{2}$	1

Calcul des probabilités des projections M_I. — J'ai établi que :

$$P_{(M_I)} = p_{M_J = M_I + \frac{1}{2}} \left(D_{M_I, -\frac{1}{2}}\right)^2 + p_{M_J = M_I + \frac{1}{2}} \left(D_{M_I, +\frac{1}{2}}\right)^2$$

les coefficients D s'expriment en fonction des coefficients C (p. 526).

M_I	1	0	-1
$P_{(M_I)}$	4	10	4

Calcul de la corrélation $n - \gamma$. — Il suffit de faire la somme des émissions γ correspondant aux différentes orientations possibles : c'est ce que donne la formule générale que j'ai établie (p. 527).

Les coefficients K étant tous égaux à 1, on a :

$$P(\pm 1)(1 + \cos^2 \theta) + P(1)(1 - \cos^2 \theta) = 14 - 6 \cos^2 \theta$$

$$f(\theta) = 1 - 0{,}43 \cos^2 \theta.$$

Listes des valeurs de A. — 1) Cas d'un noyau $^{9}Be^{*}$ d'orientation quelconque. Les cas non représentés correspondent à $A > 0$.

J	L	$I = 1$; $I_0 = 2$	$I = 3$; $I_0 = 2$	$I = 1$; $I_0 = 2$
$\frac{1}{2}$	1	− 0,43		− 0,049
	2	− 0,6	− 0,439	− 0,073
$\frac{3}{2}$	1		− 0,32	
	2		− 0,313	
$\frac{5}{2}$	1	− 0,14		− 0,015
	2		− 0,113	
$\frac{7}{2}$	1		− 0,037	

2) Cas où $I_0 = 0$ et $I = 1$.

J	L	$L + \frac{1}{2}$	$L - \frac{1}{2}$	$L \pm \frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{3}{5}$	$-\frac{1}{6}$	− 0,43
	2		− 0,6	− 0,6
$\frac{3}{2}$	1	$3\,\frac{p_{3/2} + p_{1/2}}{3p_{3/2} + 5p_{1/2}}$	$3\,\frac{p_{3/2} - p_{1/2}}{3p_{3/2} + 5p_{1/2}}$	$\frac{9}{5}\,\frac{p_{1/2}}{8p_{3/2} + 5p_{1/2}}$
	2	$\frac{p_{3/2} - 9p_{1/2}}{p_{3/2} + 15p_{1/2}}$	$3\,\frac{p_{3/2} + p_{1/2}}{5p_{1/2} + 3p_{3/2}}$	$3\,\frac{p_{3/2} - p_{1/2}}{3p_{3/2} + 13p_{1/2}}$
$\frac{5}{2}$	1	$\frac{2p_{3/2} - 3p_{1/2}}{2p_{3/2} + 5p_{1/2}}$	Incompatible	$\frac{2p_{3/2} - 3p_{1/2}}{2p_{3/2} + 5p_{1/2}}$
	2	$4\,\frac{p_{3/2} + p_{1/2}}{4p_{3/2} + 5p_{1/2}}$	$\frac{2p_{3/2} + p_{1/2}}{2p_{3/2} + 3p_{1/2}}$	$\frac{2p_{3/2} + p_{1/2}}{2p_{3/2} + 3p_{1/2}}$

N. B. — Le nombre de coefficients à calculer est d'environ 200 ; il se réduit à 100 en tenant compte des symétries entre certaines valeurs de C.

Conclusion. — Si la valeur du spin ^{8}Be dans son état fondamental est zéro, la valeur du spin de ^{9}Be* (résonance $E_D = 650$ Kev) est $J = \frac{1}{2}$, le neutron est émis avec un moment angulaire $L = 1$ et le spin du niveau ^{8}Be* de 4,9 Mev émetteur est $I = 1$. Il est, de plus, vraisemblable que ce niveau a une parité paire et, par conséquent, que la radiation de 4,9 Mev est dipolaire magnétique.

Conclusion.

J'espère avoir montré au cours des pages précédentes que la détermination des spins des premiers niveaux excités des noyaux légers est très importante pour préciser nos connaissances actuelles des forces nucléaires. Elle permettra en effet d'attribuer des ordres de grandeur aux différentes interactions nucléaires possibles. On a vu en particulier que l'on peut déduire des renseignements sur les forces spin-orbite.

L'étude des corrélations angulaires particule lourde-rayons γ est une méthode sûre et générale pour atteindre ces valeurs des spins nucléaires. Les applications que j'ai développées ont permis de donner des résultats concernant le doublet du ^{7}Li et du ^{7}Be ; le premier niveau excité de l'oxygène 17 a très probablement, suivant nos expériences, un spin $\frac{1}{2}$ et cela permet de classer les niveaux correspondant au nombre quantique total $n = 2$ dans le modèle des couches de M. G. Maeyer : le niveau $S_{1/2}$ serait situé plus bas que le niveau $d_{3/2}$. Enfin, le spin du niveau excité de 4,9 Mev du béryllium 8 a été étudié, et il résulte des calculs que sa valeur est très probablement 1. D'autres valeurs du spin du noyau composé ^{9}Be* ont été trouvées et une valeur du moment orbital avec lequel est émis le neutron correspondant à l'émission γ dans la transmutation ^{7}Li(dn)^{8}Be a été déduite ; on peut donc par cette méthode des corrélations angulaires pénétrer assez loin dans le mécanisme des réactions nucléaires.

La technique de coïncidences qui a été développée à la fin de ce travail répond aux besoins les plus exigeants de l'étude des corrélations. Toutefois, pour des expériences d'un autre domaine, il n'est pas exclu de penser que des mesures de coïncidences avec un pouvoir de résolution de quelques 10^{-10} sec. pourront être réalisées. L'outil essentiel sera toujours l'ensemble de deux photomultiplicateurs à grand nombre d'étages multiplicateurs ; les seules limitations dans la durée des impulsions seront d'une part le détecteur scintillant et d'autre part les fluctuations des temps de parcours des électrons entre les photocathodes et les électrodes collectrices.

Au cours des dernières expériences qui ont été décrites, j'ai donné

les facteurs qui ont limité la précision des mesures ; je rappelle qu'ils tiennent principalement à l'instabilité de l'accélérateur d'ions et au choix des cristaux détecteurs de γ dont je disposais.

J'espère qu'il me sera possible de continuer à développer cette méthode importante des corrélations angulaires et de réaliser certains projets particulièrement essentiels dans ce domaine.

RÉFÉRENCES

(1) H. J. v. Baeyer. — *Zeits. f. Phys.*, 1935, **95**, 417.
(2) H. Maier Leibnitz. — *Zeits. f. Phys.*, 1936, **101**, 478.
W. Bothe et H. Maier Leibnitz. — *Zeits. f. Phys.*, 1937, **107**, 513.
(3) B. B. Benson. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 7.
J. Thirion, — *Comptes Rendus*, 1949, **229**, 1007.
(4) D. H. Wilkinson. — *Ionisation Chambers and Counters*, Camb. Univ. Press.
Rossi et Staub. — *Ionisation Chambers and Counters*, Mc Graw Hill.
Pontecorvo. — Congrès de Bâle 1949. *Helv. Phys. Act.*, **23**, Sup. 3, 97.
(5) D. M. Van Patter, W. W. Buechner, A. Sperduto. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 248
(6) Rosenfeld. — *Nuclear Forces Amst.*, 1948, 269.
(7) F. Adler et F. C. Yu. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 1066.
(8) J. C. Jaeger et H. R. Hulme. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **148**, 708.
(9) G. K. Hornton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **60**, 457.
M. E. Rose. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 678.
(10) Dougherty et al. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 712.
(11) Devons. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1939, **172**, 127 et 559.
Wheeler. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 27.
(12) S. Rubin. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1176.
(13) S. Devons et G. R. Lindsey. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 1202.
(14) S. T. Butler. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1095.
(15) D. R. Hamilton. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 122.
(16) G. Goertzel. — *Phys. Rev*, 1946, **70**, 897.
(17) J. W. Gardner. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 763.
(18) M. Fierz. — *Helv. Phys. Act.*, 1949, **22**, 489.
(19) D. L. Falkoff et G. E. Uhlenbeck. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 649.
(20) E. L. Brady et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 870 ; 1948, **74**, 1541.
F. Metzger et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 551.
(21) Garwin. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1876.
(22) Barnes, French, Devons — *Nature*, 1950, **166**, 145.
(23) N. R. Arnold. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 170.
(24) B. Rose et R. W. Wilson. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 68.
(25) D. R. Inglis. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 181.
(26) E. Feenberg et E. P. Wigner. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 95.
E. Feenberg et M. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 597.
Hund. — *Zeit. f. Phys.*, 1937, **105**, 202.

P. Jordan. — *Erg. d. ex. Nat.*, 1937, **16**, 84.
M. E. Rose et H. A. Bethe. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 205.
E. P. Wigner et E. Feenberg. — *Rep. Prog. Phys.*, 1941, **8**, 271.
(27) Ben R. Mottelson. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 287.
(28) M. G. Maeyer. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 235 ; *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 16, 22.
Conférences Rosenfeld, Strasbourg, mai 1951.
(29) Garwin. — *Rev. Sci. Instr.*, 1950, **21**, 569.
(30) H. E. Bennett, T. W. Bonner, H. T. Richards et B. E. Watt. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 11.
(31) J. Thirion. — *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 2090.
(32) B. T. Feld. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1918.
(32) S. Devons. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1949, **62**, 580.
(33) Van Der Waerden. — *Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, 69.
E. Bauer. — *Introduction à la théorie des groupes*, Paris, 1933, § 33.
(34) Heitler. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, 112.
(35) Bethe. — *Rev. Med. Phys.*, 1937, **9**, 201.
(36) C. N. Yang. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 764.
(37) M. Walter, O. Huber, W. Zunti. — *Helv. Phys. Act.*, 1950, **23**, 697.

*
* *

Ces références n'ont pas la prétention d'être complètes. En ce qui concerne les transmutations de noyaux légers, il a été fait un usage presque constant de l'excellent article de synthèse de Hornyak, Lauritsen et coll. ; cette publication contient des références complètes.

W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison, W. A. Fowler. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, 291.

ÉTUDE PAR LES RAYONNEMENTS γ ET X DES NIVEAUX EXCITÉS DE FAIBLE ÉNERGIE DANS QUELQUES NOYAUX LOURDS [1]

Par Michel RIOU

SOMMAIRE. — Etude par absorption des rayons γ et X émis au cours des désintégrations de Io, RTh, RaF, Pa, $MsTh_1$, Ac et AcK : détermination des énergies et des intensités. Discussions sur les schémas de désintégration et les caractéristiques des niveaux excités.

INTRODUCTION

Le développement des études expérimentales sur les spectres α, β et γ a permis ces dernières années de connaître les niveaux d'énergie d'un grand nombre de noyaux radioactifs. On s'est attaché plus que par le passé à la détermination des intensités des divers rayonnements dont la connaissance est précieuse pour établir les schémas de désintégration. En particulier les progrès de la théorie de l'émission γ et de la conversion interne permettent maintenant d'établir avec assez de certitude les caractéristiques quantiques de niveaux excités si l'on connaît la période d'émission γ, les coefficients de conversion interne, ou les fonctions de corrélation angulaire entre rayonnements γ, β et α.

Dans ce travail j'ai étudié, par la méthode d'absorption et en utilisant des compteurs Geiger-Müller, l'énergie et l'intensité des rayonnements γ émis par quelques radioéléments naturels, soit des émetteurs α (Io, RTh, ^{210}Po et ^{231}Pa), soit des émetteurs β ($MsTh_1$ et $MsTh_2$, Ac et AcK); j'ai également étudié les rayonnements X (K et L) émis à la suite de l'excitation du cortège atomique par la conversion

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue devant la Faculté de Paris le 12 juin 1952.

interne des rayonnements γ. Dans le cas des émetteurs α la comparaison de mes résultats expérimentaux avec ceux d'autres auteurs (notamment sur les électrons de conversion et la structure fine α) permet de conclure sur les caractéristiques de la plupart des niveaux étudiés, sauf dans le cas complexe de ^{231}Pa, et d'analyser la validité des formules théoriques sur l'émission α. Dans le cas des émetteurs β il est plus difficile de conclure, spécialement pour $MsTh_1$ et Ac que l'on sait être des émetteurs β d'après les filiations radioactives mais dont on n'a pas observé le spectre β.

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DES PRINCIPAUX RÉSULTATS THÉORIQUES SUR L'ÉMISSION γ ET L'ÉMISSION α

I. — Résultats théoriques sur l'émission γ et la conversion interne.

1. Règles de sélection relatives à l'émission γ. — On assimile dans la théorie de l'émission γ le noyau à un multipôle électrique ou magnétique. Suivant la polarité choisie, la probabilité d'émission γ et le coefficient de conversion interne auront des valeurs très différentes.

Désignons par $E(l)$ ou $M(l)$ un 2^l pôle électrique ou magnétique : la probabilité P_γ d'émission de rayonnement γ sera égale à la somme des probabilités partielles $P_{E(l)}$, $P_{M(l)}$ relatives aux divers multipôles dont l'émission est permise par les règles de sélection. D'après Heitler (Ho), un 2^l pôle électrique ou magnétique possède un moment angulaire $l\hbar$ par rapport à l'origine du multipôle. Si J et J′ sont les moments angulaires totaux des niveaux nucléaires entre lesquels se fait la transition, la conservation du moment angulaire fournit la relation :

$$\vec{J} = \vec{J'} + \vec{l} \qquad \text{soit} \qquad |J - J'| \leqslant l \leqslant |J + J'| .$$

D'autre part, si π et π' sont les parités des niveaux, les intégrales dont dépend la probabilité d'émission sont différentes de 0 aux conditions suivantes :

$$\pi . \pi' = (-1)^l \quad \text{pour les multipôles électriques } E(l),$$
$$\pi . \pi' = (-1)^{l+1} \quad \text{pour les multipôles magnétiques } M(l).$$

Les règles de sélection se résument alors ainsi :

	E(1)	M(1)	E(2)	M(2)	E(3)	
l	1	1	2	2	3	
Changement de parité . .	oui	non	non	oui	oui	...

Suivant le changement de parité la probabilité d'émission γ sera :

$$P_\gamma = P_{E(l_0)} + P_{M(l_0+1)} + P_{E(l_0+2)} + \dots P_{E(l_1)} \simeq P_{E(l_0)}$$

ou :

$$P_\gamma = P_{M(l_0)} + P_{E(l_0+1)} + \dots \simeq P_{M(l_0)}$$

avec : $l_0 = |J - J'|$ et $l_1 = J + J'$.

Le rapport des probabilités partielles justifie, comme nous le verrons, les approximations faites, sauf peut-être pour $l_0 = 1$ où l'on pourrait avoir $P_\gamma = P_{M(1)} + P_{E(2)}$ quand il n'y a pas changement de parité. Si $J = J'$ la probabilité d'émission sera :

$P_\gamma = P_{M(1)} + P_{E(2)} + \dots$ s'il n'y a pas de changement de parité.
$P_\gamma = P_{E(1)} + P_{M(2)} + \dots$ s'il y a changement de parité.

Si $J' = 0$ on a obligatoirement $l = J$ et la probabilité d'émission sera rigoureusement égale à $P_{E(J)}$ ou $P_{M(J)}$ suivant le changement de parité. Nous rencontrerons à plusieurs reprises ce cas dans notre étude, le niveau fondamental des noyaux de A et Z pairs (noyaux pairs-pairs) ayant toujours $J = 0$ et sans doute une parité paire.

Si $J = J' = 0$, on a $l = 0$, ce qui ne correspond à aucun multipôle : l'émission de raie γ est strictement interdite.

Ainsi grâce à ces règles de sélection la connaissance de la polarité du rayonnement émis permet de connaître la variation de moment angulaire et le changement de parité se produisant dans la transition. Comme nous allons le voir maintenant, on peut déterminer la polarité d'un rayonnement à partir des données expérimentales sur la probabilité de l'émission γ et les coefficients de conversion interne.

2. Probabilités d'émission γ. — Bethe (B1) a calculé le premier la probabilité d'émission γ : il admettait que la probabilité d'émission d'un 2^l pôle électrique pour une transition d'énergie $E = \hbar\omega$ est égale à :

$$P_{E(l)} = \frac{e^2}{\hbar}\left(\frac{\omega}{c}\right)^{2l+1}\frac{R^{2l}}{(l!)^2} \text{ en } s^{-1}$$

où e est la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière et R le rayon du noyau. On pensait que la probabilité d'émission d'un 2^l pôle magnétique était simplement $P_{M(l)} = P_{E(l+1)}$. La comparaison avec les valeurs expérimentales des périodes de transitions isomériques a

montré que ces formules ne donnaient que des approximations tout à fait insuffisantes.

Le développement des théories quasi atomiques du noyau a rendu possible de nouvelles estimations de ces probabilités. Weisskopf (Wo) admet en première approximation que l'émission γ est due à la transition d'un seul proton qui se déplace dans le noyau indépendamment des autres nucléons (modèle de la particule indépendante). Il obtient ainsi les probabilités suivantes :

$$P_{E(l)} = 4,4 \,.\, 10^{21} \times \frac{l+1}{l[1.3.5\ldots(2l+1)]^2}\left(\frac{3}{l+3}\right)^2\left(\frac{E}{197}\right)^{2l} R^{2l} \text{ en } s^{-1}$$

$$P_{M(l)} = \frac{P_{E(l)}}{2,3R^2}$$

où l'énergie $E = \hbar\omega$ du rayonnement est exprimée en MeV et le rayon R du noyau en 10^{-13} cm. Pour tenir compte de l'effet du moment magnétique propre des nucléons, Weisskopf multiplie par un facteur 10 la valeur de $P_{M(l)}$ calculée en négligeant cet effet. Moszkowski (Mo) propose d'en tenir compte d'une façon un peu différente :

$$P_{M(l)} = \frac{P_{E(l)}}{2,3R^2} \times \left(2,79l - \frac{l}{l+1}\right)^2$$

où 2,79 est la valeur du moment magnétique du proton exprimée en magnétons nucléaires. D'autre part, Moszkowski estime que les formules précédentes ne sont valables que lorsque le moment angulaire J du niveau initial est supérieur au moment angulaire J′ du niveau final. Lorsque $J < J'$ il estime qu'il faut multiplier les probabilités $P_{E(l)}$ et $P_{M(l)}$ des formules précédentes par un facteur $\frac{2J'+1}{2J+1}$.

Si on adopte les formules de Weisskopf et si on néglige les termes en l on aura :

$$\frac{P_{E(l)}}{P_{M(l)}} = 1,4\,10^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{P_{E(l)}}{P_{E(l+1)}} = \frac{P_{M(l)}}{P_{M+(l1)}} \geqslant \left(\frac{197}{ER}\right)^2 = 3\,10^4$$

en choisissant $E = 0,1$ MeV et $Z = 88$ (soit $R \simeq 8$). Ceci justifie bien les approximations que nous avons faites au paragraphe précédent.

Il faut remarquer que la probabilité et la vie moyenne observées expérimentalement ne sont pas P_γ et $\tau_\gamma = 1/P_\gamma$, mais :

$$P = P_\gamma + P_e = P_\gamma(1+\alpha) \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{\tau_\gamma}{1+\alpha}$$

où $\alpha = P_e/P_\gamma$ est le coefficient de conversion interne.

Goldhaber et Sunyar (Go) d'une part, Moszkowski (Mo) d'autre part, ont confronté récemment les résultats théoriques et expérimentaux sur les vies moyennes des transitions isomériques, en détermi-

nant la polarité des rayonnements par le rapport des nombres d'électrons de conversion K et L. Leurs conclusions sont les suivantes :

1) La vie moyenne des multipôles électriques ayant $l \geqslant 3$ est supérieure à ce que prévoit la théorie et voisine de la valeur prévue pour les multipôles magnétiques de même polarité : $\tau_{E(l)} \simeq \tau_{M(l)}$.

2) L'accord est assez bon en ce qui concerne les multipoles magnétiques surtout si l'on tient compte du moment magnétique propre du proton.

3) La vie moyenne de la moitié environ des quadripôles électriques étudiés est plus courte que ne le prévoit la théorie.

4) Les seules transitions où paraît un mélange de deux multipôles différents sont les transitions M(1) + E(2).

5) L'étude des transitions E(3) montre que la vie moyenne des noyaux excités ayant un proton impair est plus courte que celle des noyaux ayant un neutron impair, ce qui est un argument en faveur du modèle de la partie indépendante.

6) La statistique des transitions observées conduit à la règle empirique : *dans la plupart des noyaux pairs-pairs le premier niveau excité a même parité que le niveau fondamental et a un moment angulaire égal à 2* [transition E(2)].

Finalement, étant données les approximations faites, les formules de Weisskopf paraissent beaucoup plus satisfaisantes que les formules antérieures. Si on les utilise en tenant compte des remarques empiriques précédentes, on peut espérer obtenir un ordre de grandeur correct à un facteur près de 10 à 100.

3. Coefficients de conversion interne. — Le coefficient de conversion interne est défini par le rapport des probabilités d'émission d'électrons de conversion et de photons γ. On peut donc écrire :

$$\alpha = \frac{P_e}{P_\gamma} = \frac{P_{e_K}}{P_\gamma} + \frac{P_{e_{L_I}}}{P_\gamma} + \ldots = \alpha_K + \alpha_{L_I} + \ldots$$

α_K, α_{L_I}, ... étant les coefficients partiels de conversion interne dans les couches K, L_I, ... Les calculs ont été faits pour α_K, α_{L_I}, $\alpha_{L_{II}}$, $\alpha_{L_{III}}$ et dans quelques cas α_{M_I}.

Dans ces calculs les éléments de matrice nucléaire s'éliminent et il n'est donc pas nécessaire de faire appel à des hypothèses sur la structure du noyau contrairement à ce qui se passe pour le calcul de P_γ. Mais à cause de la complexité des calculs mathématiques, on ne peut donner aucune règle précise sur les diverses valeurs des coefficients de conversion interne : les coefficients de conversion interne sont des fonctions $\alpha = f(E, Z, l)$ décroissantes avec l'énergie E de la transi-

tion γ, croissantes avec le numéro atomique Z (à peu près comme Z^l) et la polarité 2^l du rayonnement.

Les calculs les plus récents et les plus précis sont ceux de Rose et

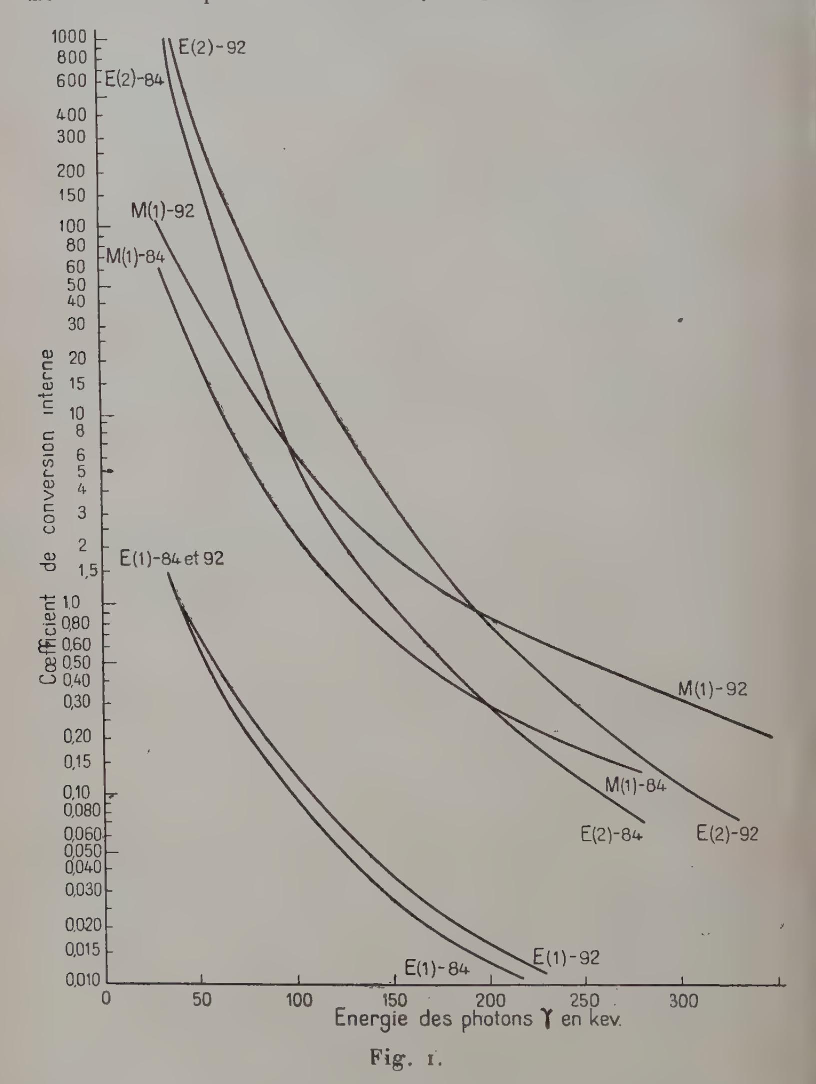


Fig. 1.

ses collaborateurs (R6) qui ont calculé les valeurs de α_K pour divers multipôles électriques et magnétiques ($1 \leqslant l \leqslant 5$), des numéros atomiques compris entre 10 et 96 et des énergies comprises entre 153

et 2 550 KeV. Les calculs tiennent compte des corrections relativistes et la seule approximation faite consiste à négliger l'effet écran, ce qui est justifié dans le domaine étudié. Les mêmes auteurs annoncent des calculs faits pour les coefficients de conversion dans les couches L_I, L_{II} et L_{III} en tenant compte cette fois de l'effet écran, mais leurs résultats n'ont pas encore été publiés.

Gellman, Griffith et Stanley (G1) ont calculé ces mêmes coefficients pour Z = 49, 84 et 92 et des énergies comprises entre 40 et 300 KeV pour des rayonnements E(1), E(2) et M(1), en tenant compte des corrections relativistes, mais sans tenir compte de l'effet écran. Comme ce sont les seuls résultats actuellement utilisables nous avons reproduit les courbes pour Z = 84 et 92 sur les figures 1 et 2 ; la

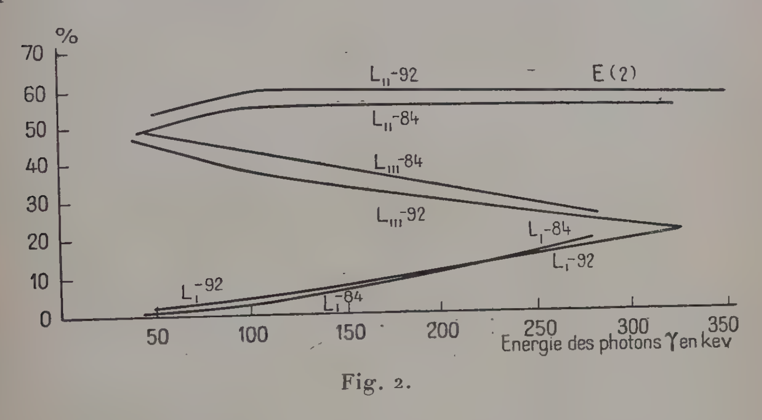


Fig. 2.

figure 1 représente les courbes donnant $(\alpha_L)_{total}$, la figure 2 représente les valeurs de $\alpha_{L_I} : (\alpha_L)_{total}$, $\alpha_{L_{II}} : (\alpha_L)_{total}$ et $\alpha_{L_{III}} (\alpha_L)_{total}$ exprimées en o/o pour des rayonnements E(2). Pour les rayonnements E(1) c'est L_I qui prédomine, sauf pour les énergies inférieures à 70 KeV où $\alpha_{L_I} \simeq \alpha_{L_{II}} \simeq \alpha_{L_{III}}$. Pour les rayonnements M(1) le rapport $\alpha_{L_I} : \alpha_{L_{II}} : \alpha_{L_{III}}$ dépend peu de l'énergie et est approximativement égal à 91 : 8,8 : 0,13 pour Z = 92 et à 92 : 7,8 : 0,2 pour Z = 84.

Nous donnons dans le tableau I quelques valeurs expérimentales de $(\alpha_L)_{total}$ et $\alpha_{L_I} : \alpha_{L_{II}} : \alpha_{L_{III}}$, ainsi qu'éventuellement $\alpha_L : \alpha_M$ et α_K. Les valeurs théoriques correspondantes sont indiquées entre parenthèses : pour α_K valeurs de Rose et al. (R6), pour $\alpha_L : \alpha_M$ on a extrapolé les courbes de Ratier (R1) établies pour Z = 50 et 70, et différents multipôles électriques. En ce qui concerne les données sur la conversion interne de rayonnements dipolaires magnétiques d'énergie aussi faible que 40 KeV l'accord avec la théorie est excellent ce qui montre que l'effet écran, qui tendrait à augmenter les valeurs de $(\alpha_L)_{total}$, ne peut modifier beaucoup les valeurs actuelles.

TABLEAU I

Transmutation	Energie KeV	Nature	α_L total	$\alpha_{L_I} : \alpha_{L_{II}} : \alpha_{L_{III}}$ ou $\alpha_{L_{II}} : \alpha_{L_{III}}$	$\alpha_L : \alpha_M$	Bibliographie F8
ThC → $_{84}$ThC″	40	M(1)	3 à 11 (30)	90 : 8 : 2 (92 : 7,9 : 0,1)	3,3	K1 A1
RaD → $_{83}$RaC	47	M(1)	20 ± 4 (20)	90 : 8 : 2 (92 : 7,8 : 0,2)	3,8	C1 T1
MsTh$_2$ → $_{90}$RTh	58	E(2)?		54 : 46 (56 : 44)	2,8 (3,4)	B5 Ro
	79	E(2)?		60 : 40 (57 : 43)		
	129	E(2)?		57 : 43 (64 : 36)	3,7 (2,4)	
AcB → $_{83}$AcC	65	M(1)?		90 : 10 : 1 (92 : 7,9 : 0,1)		S5
Pa → $_{89}$Ac	95	E(2)	≧ 4 (16)	60 : 40 (61 : 39)	2,5 (2,5)	M3
ThB → $_{83}$ThC	238	M(1)	0,13 (0,18)	95 : 5 : < 1 (92,2 : 7,5 : 0,3)	5	F4, S6 M1

4. Transitions 0 → 0. — Nous avons vu que l'émission de raie γ est strictement interdite dans le cas des transitions entre niveaux de moment angulaire nul. Deux cas sont à distinguer :

1) La transition a lieu sans changement de parité (0 → 0, non) et il y a alors émission d'électrons de conversion. Comme l'a montré Fowler (F5) la désexcitation du noyau se fait lorsque les électrons du cortège pénètrent à l'intérieur du noyau : la probabilité d'émission est donc proportionnelle à la probabilité de présence des électrons dans le noyau. Yukawa et Sakata (Yo), utilisant les valeurs à l'origine

des fonctions d'onde des électrons calculées par l'équation de Dirac montrent que :

$P_K : P_{L_I} : P_{M_I} = 5{,}5 : 1 : 0{,}27$ (1) et $P_{L_{II}} = P_{L_{III}} = P_{M_{II}} = \ldots = 0$.

En extrapolant les calculs plus précis faits par Marshak (M4) pour $Z < 60$ en tenant compte de l'effet écran on obtient $P_K : P_{L_I} : P_{L_{II}} : P_{L_{III}} = 6{,}5 : 1 : 10^{-2} : 10^{-4}$ pour $Z = 90$.

D'autre part, Weisskopf et Blatt (W1) donnent la formule suivante pour les noyaux lourds :

$$P_K = 1{,}5 Z^3 \left(\frac{\Delta E}{510}\right)^{1/2} 10^4 \text{ en } s^{-1}$$

où ΔE est l'énergie des électrons, exprimée en KeV.

2) La transition a lieu avec changement de parité (0 → 0, oui) : l'émission d'électrons de conversion est alors également interdite et on peut avoir émission simultanée, soit de deux électrons, soit de deux photons, soit d'un électron et d'un photon, émis sous forme de spectres continus. Sachs (So) a calculé la probabilité des deux premiers processus, Goldberger (G3) celle du troisième. Ces probabilités sont très faibles.

5. Cas des dipôles électriques. Changements de parité. — Weisskopf et Blatt (W1) font remarquer que la probabilité d'émission d'un dipôle électrique entre niveaux de faible énergie doit être bien inférieure à la probabilité donnée par la formule du paragraphe 2, ceci à cause de la corrélation entre les mouvements du neutron et du proton à l'intérieur du noyau et, d'autre part, à cause du caractère d'échange des forces nucléaires. Par ailleurs Rose et ses collaborateurs (R5) signalent que sur 89 valeurs expérimentales de α_K, 84 ne se rapportent certainement pas à des dipôles électriques et que l'assignation des 5 autres valeurs à des dipôles électriques est tout à fait incertaine. L'émission de dipôles électriques est donc un phénomène rare.

Ce fait s'explique aisément par le modèle quasi atomique du noyau : ce modèle prévoit en effet que la parité est toujours la même pour toutes les orbites d'une couche donnée, sauf éventuellement pour la première et la dernière orbite dont les moments angulaires diffèrent alors d'au moins 2. *Les niveaux nucléaires de faible énergie appartenant à une même couche, on n'observera donc pas entre ces niveaux des transitions dipolaires électriques*, les autres

(1) Expérimentalement Latyshev et ses collaborateurs (L9) observent $P_K : P_L : P_{M+N} = 5{,}4 : 1 : 0{,}33$ avec la raie de 1 414 KeV du RaC′. Voir aussi au point de vue théorique Shapiro (S2).

transitions avec changement de parité — E(3), E(5), M(2), M(4) ... — pouvant elles se présenter. Le même raisonnement montre que les transitions o → o, oui, ne peuvent se présenter entre niveaux de faible énergie : en fait on connaît actuellement trois cas de transitions o → o, non (RaC′, ^{16}O et ^{72}Ge), mais aucune o → o, oui.

*
* *

Finalement la théorie de l'émission γ et de la conversion interne rend compte d'une manière satisfaisante de l'ensemble des résultats expérimentaux. Si l'estimation théorique de la probabilité d'émission dépend essentiellement de nos connaissances sur la structure du noyau, et est donc par là-même encore imparfaite, par contre on connaît actuellement avec précision les valeurs théoriques des coefficients de conversion interne. En particulier l'existence de coefficients très élevés et même infinis (transitions o → o) est tout à fait explicable.

II. — Calcul de la probabilité d'émission α

1. Règles de sélection. — La particule α ayant comme le photon un moment angulaire propre nul, les règles de sélection pour l'émission α vont être voisines de celles pour l'émission γ. Les deux règles relatives aux moments angulaires et aux parités (voir en particulier B9) sont les suivantes :

a) Si I et I′ sont les moments angulaires des niveaux nucléaires entre lesquels a lieu la transition, le moment angulaire orbital j emporté par la particule α sera donné par :

$$\vec{I} = \vec{I'} + \vec{j} \quad \text{ou} \quad |I - I'| \leqslant j \leqslant |I + I'| .$$

b) La parité du système noyau + particule α est conservée au cours de la transition : le changement de parité sera donc égal à $(-1)^j$. Si les deux niveaux nucléaires ont même parité j ne pourra prendre que les valeurs paires, si la parité des deux niveaux est différente j ne prendra que les valeurs impaires.

Pour les noyaux pairs-pairs (niveau fondamental de moment angulaire nul) la transition α entre niveaux fondamentaux se fait obligatoirement avec $j = 0$ et sans changement de parité, la transition entre un niveau fondamental et un niveau excité de moment angulaire I′ se fait avec $j = I'$ et avec ou sans changement de parité suivant que I′ est impair ou pair. La comparaison avec les règles de sélection γ conduit à la règle suivante que nous utiliserons souvent par la suite : *dans le cas des noyaux pairs-pairs les transitions* γ *entre les*

niveaux auxquels conduisent les transitions α ne peuvent être que des transitions électriques ou des transitions entre niveaux de même moment angulaire et parité, c'est-à-dire des transitions M(1) *lorsque ce moment angulaire n'est pas nul ou des transitions* $0 \rightarrow 0$, *non lorsqu'il est nul. Les transitions γ vers le niveau fondamental ne peuvent être que des transitions électriques ou* $0 \rightarrow 0$, *non.*

2. Probabilité d'émission α. — La probabilité d'émission α est donnée par la formule $\lambda = Ke^{-2C}$ où e^{-2C} est la pénétrabilité de la barrière de potentiel du noyau par les particules α. Gamow (G4) suppose que K est une constante tandis que Bethe (Bo) admet que K est égal au nombre de chocs par seconde des particules α contre la surface du noyau, soit à $\frac{v}{r}$ où v est la vitesse des particules α et r le rayon du noyau formé par la désintégration. Gamow propose la formule suivante pour Z voisin de 88 :

$$\log \lambda_j = 21{,}80 - 1{,}194 \,.\, 10^9 \frac{Z-2}{v_e} + 4{,}073\sqrt{Z-2}\sqrt{r}[1 - 0{,}001 j(j+1)]$$

où λ_j est exprimé en s^{-1}, v_e, vitesse des rayons α corrigée du recul, en cm./s. ; j est le moment angulaire emporté par la particule α, $Z-2$ et r sont le numéro atomique et le rayon du noyau formé.

Pour $j = 0$, la formule de Bethe est la suivante (voir P5) :

$$\log_{10} \lambda = 21{,}843 + \frac{1}{2}\log_{10} E - \log_{10} r + 0{,}217 \frac{4}{A-4} - 1{,}104 \frac{Z-2}{\sqrt{E\left(1 + \frac{4}{A-4}\right)}} (\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0)$$

où λ est exprimé en s^{-1}, E énergie des particules α corrigée du recul en MeV, $\cos \alpha_0 = 0{,}5893\sqrt{\frac{Er}{Z-2}}$, A nombre de masse du nuclide initial.

La formule de Bethe avait été d'abord mise en doute car en introduisant un facteur tenant compte de la formation de la particule α elle conduisait à un rayon nucléaire trop élevé ($r = 2{,}05 A^{1/3} . 10^{-13}$ cm.); mais Perlman et Ypsilantis (P5) négligeant ce facteur de formation et utilisant les données récentes sur les émetteurs α pairs-pairs ont obtenu par cette formule la valeur $r = 1{,}48 A^{1/3} . 10^{-13}$ cm. en bon accord avec les autres déterminations. Les rayons déterminés par les désintégrations de 210, 208, 206, ${}^{204}_{84}Po$ et ${}^{212}_{86}Rn$ s'écartent de cette valeur.

Par ailleurs Preston (Po) et Kaplan (Ko) ont repris les calculs de Bethe en y introduisant la valeur rigoureuse de la pénétrabilité de la

barrière de potentiel. Pour $j = 0$ ceci conduit à ajouter au deuxième terme de la formule de Bethe l'expression :

$$\log_{10} \operatorname{tg} \alpha_0 + 2 \log_{10} \operatorname{tg} \beta - \log_{10}(1 + \operatorname{tg}^2 \beta)$$

avec :
$$\beta = \sqrt{1 - \frac{U}{E}} \frac{mv}{\hbar} r = 2{,}986,$$

U étant le potentiel de la particule α à l'intérieur du noyau. A partir des données sur les noyaux pairs-pairs Kaplan (Ko) obtient par cette formule la valeur du rayon $r = 1{,}57 A^{1/3} . 10^{-13}$ cm. L'emploi de la formule approchée de Bethe conduit à des écarts de quelques o/o.

Ces formules permettent de calculer les intensités relatives des groupes α de structure fine si on suppose que le rayon nucléaire est le même dans un état excité ou dans l'état fondamental : le rapport de deux groupes α d'énergie E et E — ΔE sera $\frac{\lambda(E - \Delta E)}{\lambda(E)}$. Dans le cas des noyaux pairs-pairs on a $j = 0$ pour la transition entre états fondamentaux et le calcul est particulièrement simple. Pour $\Delta E < 100$ KeV les trois formules de Gamow, Bethe et Preston donnent des résultats voisins. Pour ΔE plus élevé, les résultats divergent : par exemple pour $\Delta E = 0{,}80$ Mev dans le cas de la transmutation RaF $\rightarrow$ RaG ($E = 5{,}40$ Mev) on obtient les trois valeurs :

$$\frac{\lambda(E - \Delta E)_{j=0}}{\lambda(E)_{j=0}} = 1{,}1 . 10^{-5} \text{ (G)}, \ 1{,}2 \ 10^{-5} \text{ (B) et } 0{,}53 . 10^{-5} \text{ (P. K.)}.$$

L'influence du j est assez faible, par exemple dans le cas de la transmutation ThX $\rightarrow$ Tn ($E = 5{,}68$, $\Delta E = 0{,}237$ Mev) on calcule la formule de Gamow :

$$\frac{\lambda(E - \Delta E)_j}{\lambda(E)_{j=0}} = 5{,}1 . 10^{-2} (j = 0), -4{,}4 . 10^{-2} (j = 1), -3{,}2 . 10^{-2} (j = 2).$$

Rosenblum et ses collaborateurs observent $5 . 10^{-2}$.

Quand les émetteurs α ne sont pas des nuclides pairs-pairs j peut prendre différentes valeurs et la probabilité d'émission α n'est plus λ_j mais si $j = | I - I' |$ est pair :

$$\lambda = \lambda_j + \lambda_{j+2} + \ldots + \lambda_{j+n} \quad \text{(pas de changement de parité)}$$

ou :

$$\lambda' = \lambda_{j+1} + \lambda_{j+3} + \ldots + \lambda_{j+n'} \quad \text{(changement de parité)}$$

en prenant $j + n$, $j + n' \leqslant I \neq I'$. Il faudrait renverser les deux formules si j était impair. Contrairement au cas de l'émission γ on peut se contenter du premier terme, les termes suivants n'en différant que par des facteurs voisins de 1. Il est donc difficile d'appliquer la formule de Gamow ou une formule analogue au cas des nuclides à A

ou Z impair dont les niveaux fondamentaux ont des moments angulaires non nuls et en général inconnus.

Le modèle quasi atomique du noyau laisse prévoir que les rayons nucléaires présentent des discontinuités lorsque les valeurs de Z ou A — Z sont égales à un nombre magique [1], c'est-à-dire lorsqu'une nouvelle couche nucléaire va commencer à se remplir (P6, P5). La relation $r = r_0 A^{1/3}$ ne serait qu'approchée. Ceci a été confirmé par l'examen des valeurs des rayons des noyaux légers déterminées par les sections efficaces de neutrons (D. Curie (Co)) ; Falk-Vairant (F7) a retrouvé les mêmes effets pour les rayons des noyaux lourds calculés par la formule de Preston : en traversant les courbes $r^3 = f(A\text{-}82\text{-}82)$, $f(A\text{-}50\text{-}126)$, $f(A\text{-}82\text{-}126)$ où r et A se rapportent au noyau final, il obtient trois droites sur lesquelles se placent les valeurs correspondant aux nuclides émetteurs α des trois familles $A = 4n$, $4n + 2$, $4n + 1$, y compris les nuclides $_{84}Po$ et $^{212}_{86}Rn$. Si on tient compte de cet effet il est donc inutile d'introduire dans la valeur de la probabilité d'émission α un facteur d'interdiction nucléaire (P6, B9) pour rendre compte des écarts sur $_{84}Po$ et $^{212}_{86}Rn$. Il semble par contre que certains nuclides, en particulier ceux de la famille $4n + 3$ (dont $^{231}_{91}Pa$ que nous étudierons par la suite), ne se placent pas sur les droites de Falk-Vairant et qu'il faille donc dans ce cas introduire une interdiction nucléaire autre que celle due aux discontinuités du rayon nucléaire.

CHAPITRE II

MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. — Construction de compteurs de Geiger-Müller à rendement élevé pour les photons γ de faible énergie.

Les photons frappant un compteur peuvent provoquer des impulsions de deux manières :

— par l'émission d'électrons secondaires dans la paroi, électrons qui provoqueront une impulsion s'ils pénètrent à l'intérieur du compteur (effet paroi),

— par l'émission d'électrons dans le gaz de remplissage (effet gaz).

On utilise le plus souvent des compteurs cylindriques, remplis du mélange habituel (10 cm. de mercure d'argon, 1 cm. d'alcool), le

(1) C'est du reste l'examen des données sur l'émission α qui a conduit Elsasser à admettre le premier, en 1934, l'existence de valeurs privilégiées pour Z et A — Z.

rayonnement pénétrant perpendiculairement à l'axe du compteur. Dans ces conditions le compteur agit surtout par effet paroi et le rendement, défini par le rapport du nombre d'impulsions au nombre de photons frappant le compteur, est maximum pour une épaisseur de paroi égale au parcours des électrons secondaires les plus énergiques. Le rendement est alors égal à (Y1) :

$$\rho = a(l_p \mu_p R_p + l_c \mu_c R_c + l_M \mu_M R_M)$$

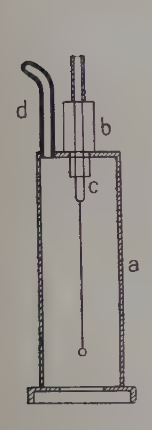
où a est un coefficient tenant compte de l'absorption dans la paroi d'entrée μ, R et l sont respectivement les coefficients d'absorption des photons, les parcours des électrons secondaires et les facteurs de géométrie relatifs à l'effet photoélectrique, l'effet Compton et à l'effet de matérialisation. Le calcul et les vérifications expérimentales (RII) montrent que le rendement varie de $5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ lorsque l'énergie varie de 0,5 à 3 MeV et qu'il est plus élevé lorsque la paroi est constituée par un élément lourd. Pour les rayonnements de faible énergie l'effet gaz intervient, assez faiblement, pour augmenter le rendement, mais l'absorption dans la paroi d'entrée le réduit considérablement. Mme I. Curie (C9) a calculé qu'avec un compteur en aluminium de 0,1 mm. d'épaisseur, rempli du mélange habituel, le rendement est égal à $5 \cdot 10^{-3}$ pour les photons de 15 KeV et à $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ pour des photons de 68 KeV.

Nous avons cherché à construire des compteurs de rendement plus élevé pour les photons d'énergie inférieure à 100 KeV, fonctionnant par effet gaz et ayant une paroi d'entrée de faible épaisseur. Nous avons choisi le xénon comme gaz de remplissage à cause de son numéro atomique élevé, le coefficient d'absorption par effet photoélectrique dont dépend essentiellement le rendement variant approximativement comme le cube du numéro atomique.

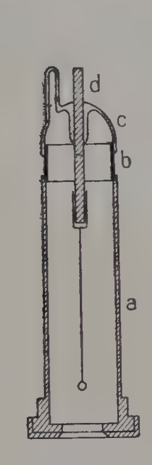
Pour avoir une fenêtre d'entrée mince et de grande surface le plus commode est de la placer en bout, le rayonnement pénétrant alors parallèlement à l'axe du compteur. De tels compteurs (compteurs cloches) sont construits industriellement pour la détection des rayonnements β mous, mais avec des remplissages d'argon ou d'hélium qui les rendent peu sensibles aux photons. Nous avons construit d'abord des compteurs cylindriques en laiton, fermés à une extrémité par une feuille d'aluminium de 5 mg./cm² et à l'autre extrémité par une rondelle de pyrex, recouverte de cire, par où se fait le passage du fil central.

Nous avons ensuite construit, avec la collaboration technique de M. Brun, des modèles plus robustes où l'emploi de cire est éliminé : ces trois modèles sont représentés sur la figure 3 ; la fenêtre est fermée soit par des feuilles d'aluminium de 5 mg./cm², soit par des feuilles de mica de 2 à 3 mg./cm², fixées au verre ou au laiton par de l'araldite polymérisée à 150° pendant 4 heures.

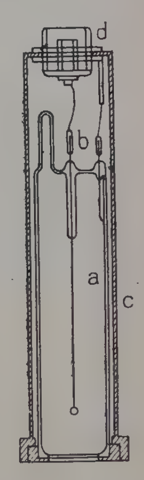
Le fil central, en tungstène de 0,15 mm., est terminé, du côté de la feuille, par une boule de verre ayant un diamètre de 1 à 2 mm. Nous avons observé que pour obtenir de bonnes caractéristiques du compteur il fallait placer cette boule à une distance supérieure au rayon du compteur (1,5 cm.) de la fenêtre terminale si celle-ci est conductrice, alors que cette distance peut être réduite à quelques millimètres dans le cas d'une fenêtre isolante. Une étude détaillée faite par A. Papineau (P4) sur l'influence de cette distance et du diamètre de la boule confirme nos observations : cette étude montre qu'il y a



a, coque en laiton ; *b*, passage en porcelaine ; *c*, support de fil en laiton ; *d*, tuyau de cuivre pour remplissage.



a, coque en laiton ; *b*, anneau de kovar ; *c*, hémisphère en verre moli ; *d*, passage en molybdène.



a, coque en pyrex avec couche d'aquadaz ou feuille métallique internes ; *b*, passage en tungstène ; *c*, protection en aluminium *d*, fiche femelle.

Fig. 3.

avantage à métalliser la boule et à la placer à une distance de la feuille, rendue conductrice, voisine du rayon du compteur. Dans certains modèles nous avons préféré placer la boule, restant isolante, très près de la fenêtre de mica afin d'éviter la diminution du rendement par absorption dans cette région.

Nous avons d'abord rempli les compteurs avec du xénon sous une pression de 9 à 18 cm. de mercure et de la vapeur d'alcool sous une pression de 1 à 2 cm. : les paliers avaient une longueur de 100 volts et une pente de 15 o/o par 100 volts, le seuil était compris entre 1 500 et 2 000 volts. Malgré la pente assez élevée, ces compteurs se sont révélés très stables, à cause sans doute de la pression élevée du remplissage, et l'un d'eux a pu être utilisé pendant un an avec des taux de comptage élevés.

Avec la collaboration de M. Brun nous avons fait différents essais pour obtenir des compteurs à xénon présentant de meilleures caractéristiques. Nous n'avons pu obtenir de résultat satisfaisant en utilisant comme gaz auto-coupeur l'acétate d'amyl et le toluène. Par contre, nous avons obtenu d'excellentes caractéristiques avec le xylène : un mélange de 40 cm. de mercure de xénon et 0,7 cm. de vapeur de xylène permet d'avoir des paliers de 200 volts et des pentes inférieures à 5 o/o par 100 volts. Ceci semble dû au potentiel d'ionisation très faible du xylène — 8,3 volts — nettement inférieur au potentiel d'ionisation du xénon — 11,5 volts — et inférieur sans doute aussi au potentiel de l'état métastable du xénon — 8,3 volts.

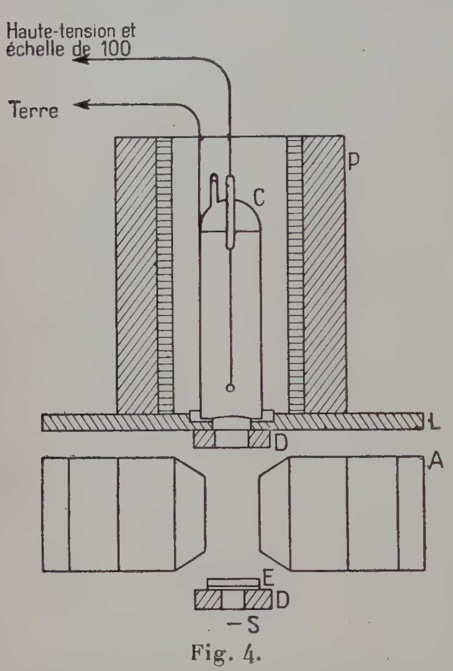


Fig. 4.

C compteur G.-M. ; P protection en plomb et paraffine ; L support en laiton ; D diaphragmes en plomb ; E écrans ; S source ; A aimant permanent (1 700 gauss).

Les compteurs ainsi réalisés ont un rendement très élevé et des caractéristiques stables, ce qui permet de les employer dans les études de coïncidences. Nous avons utilisé ces compteurs en les reliant à une haute tension et à une échelle de 100 construites par le commissariat à l'énergie atomique. On peut ainsi compter 8 000 impulsions par minute avec une perte inférieure à 1 o/o. La figure 4 représente le dispositif adopté avec ces compteurs pour l'étude par absorption des rayons γ et X de faible énergie.

II. — Détermination du rendement des compteurs à xénon.

Cette détermination est facile si l'on admet que le compteur agit uniquement par absorption des photons dans le xénon ; cette condition est réalisée si le rayonnement est canalisé de façon à ne pouvoir

atteindre les parois latérales du compteur, la feuille d'entrée absorbant peu et étant assez éloignée de la région sensible ; d'autre part, l'absorption dans le gaz auto-coupeur est négligeable, sauf pour les grandes énergies où il est facile d'en tenir compte. Le calcul se fait alors en remarquant que chaque fois qu'un photon est absorbé dans le xénon par effet photoélectrique ou effet Compton on obtient une impulsion et une seule : en effet les photons de fluorescence, les électrons Auger et les photons diffusés sont émis par rapport aux électrons photo-électriques ou Compton simultanément ou après un temps très inférieur au temps mort du compteur. Le rendement sera donc égal à la fraction d'intensité du rayonnement absorbée dans la région utile du compteur, multipliée par un facteur a tenant compte de l'absorption dans la feuille d'entrée et un facteur dû à l'absorption dans l'espace mort (de longueur d) entre le fil et la feuille. On obtient ainsi :

$$(1) \qquad \rho = a e^{-\frac{\mu}{\rho} 5{,}74 p . d . 10^{-3}} \left[1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} 5{,}74 p . l . 10^{-3}} \right]$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption (en centimètres carrés par gramme) du rayonnement considéré dans le xénon, que l'on peut calculer d'après les tables d'Allen (C3) [1], p la pression de xénon dans le compteur exprimée en atmosphère et ramenée à 15°, enfin l la longueur utile du compteur en centimètres. La grandeur la plus délicate à déterminer est la longueur utile : elle doit être voisine de la longueur de la partie nue du fil axial, les deux effets perturbateurs (déformation du champ électrique au voisinage des extrémités et diffusion des électrons et photons produits par absorption) faisant varier la longueur utile en sens inverses.

Nous avons vérifié avec trois compteurs de même forme mais remplis à des pressions différentes ou ayant des longueurs de fil différentes, que le rendement variait bien suivant la formule précédente, le rayonnement détecté étant le rayonnement L de l'ionium. On peut ainsi estimer que l'erreur faite en utilisant cette formule est inférieure à 8 o/o.

La formule (1) suppose que le rendement en électrons du compteur est égal à 1 : en réalité avec les compteurs utilisés le rendement est compris entre 0,9 et 1 d'après les déterminations faites avec un étalon de RaD + E émettant 10^5 rayons β du RaE par minute dans l'angle solide 4π. Il faut donc multiplier l'expression calculée plus haut par ce facteur.

[1] Dans la région de 100 à 300 KeV, la comparaison avec les données d'autres auteurs sur les coefficients d'absorption dans l'étain montre que les valeurs d'Allen sont trop élevées, de 10 à 20 o/o.

Pour vérifier plus directement le calcul du rendement des compteurs à xénon, nous avons étudié avec l'un d'eux les intensités absolues des raies γ et X émises par le radioactinium. Le rayonnement γ du radioactinium a été particulièrement bien étudié et s'est révélé très complexe. Par diffraction cristalline, M. Frilley (F1) a isolé les raies suivantes : 258 — 240 — 208 — 199 — 113 — 100,5 — 79,5 — 57 et 50 KeV ; tandis que par analyse magnétique du spectre électronique de conversion interne Surugue (S3) puis Ouang Te-Tchao et Surugue (O1) obtiennent 30 raies d'énergie comprise entre 30 et 638 KeV. D'autre part, Tsien San-Tsiang (To) avec une chambre d'ionisation à xénon, puis M. Bachelet et P. Savel (B6) avec une chambre d'ionisation à argon sous haute pression ont étudié les rayonnements du RAc par absorption et donné les intensités absolues des composantes qu'ils ont pu séparer (15, 50, 125 et 270 KeV). Nous avons repris l'étude avec une source de 0,53 mc fraîchement préparée et dans les conditions expérimentales indiquées sur la figure 4 ; les courbes d'absorption dans le plomb permettent de séparer deux composantes de coefficients d'absorption en centimètres carrés par gramme : 0,42 (280 KeV) et 3,6 (126 KeV), tandis qu'avec les courbes d'absorption dans le cuivre on obtient les composantes de coefficients d'absorption 0,11 (290 KeV), 0,33 (125 KeV), 3,8 (50 KeV) et 80 (14,5 KeV), cette dernière composante étant constituée par le rayonnement L du radium. Les résultats de cette analyse sont en parfait accord avec ceux des auteurs précédents.

Tableau II

Composante (énergie en KeV)	Nombre de photons par 100 désintégrations		
	Riou	Tsien	Bachelet, Savel
14,5 (raies)	11 ± 2	10 ± 4	—
50	2,9 ± 0,8	3,0 ± 0,6	5 ± 2,5
120	13 ± 4	23 ± 12	10 ± 3
280	50 ± 20	—	26 ± 5

Connaissant pour chaque composante le nombre d'impulsions qu'elle provoque et le rendement du compteur, on peut calculer les intensités absolues : il suffit de tenir compte de l'angle solide déterminé géométriquement $\left(\text{ici } \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{600}\right)$ et de l'absorption du rayonnement dans la fenêtre de mica fermant la source, dans l'air et la fenêtre d'aluminium du compteur, ce qui oblige à multiplier par un

facteur $(I + t)$ l'intensité observée du rayonnement. L'intensité de la source étant 0,53 mc, soit $N_0 = 1,17.10^9$ désintégrations par minute, l'intensité absolue d'une composante qui produit N impulsions par minute sera en nombre de quanta par désintégration : $\frac{N}{\rho}\frac{4\pi}{\Omega}(1 + t)\frac{1}{N_0}$.
Le tableau II précédent indique les résultats obtenus pour les diverses composantes ainsi que les résultats de Tsien San-Tsiang (To), Bachelet et Savel (B6).

On voit que l'accord est excellent, sauf pour la composante de 280 KeV. On peut aussi comparer les résultats en confrontant les rendements calculés d'après la formule (1) et ceux obtenus en prenant les intensités absolues de Tsien, Bachelet et Savel :

Energie en KeV.	14,5	50	120	280
Rendement calculé	0,28 ± 0,02	$(7,0 \pm 0,6).10^{-2}$	8.10^{-3}	$1,3.10^{-3}$
Rendement déterminé d'après T., B., S.	0,31 ± 0,10	$(7 \pm 2).10^{-2}$	10^{-2}	$2,5\ 10^{-3}$

La formule (1) semble donner des rendements trop faibles pour les énergies supérieures à 200 KeV ; ceci peut provenir du fait qu'on néglige l'effet paroi alors que les électrons secondaires énergiques créés aux deux extrémités du compteur peuvent pénétrer dans le volume utile et être comptés, ce qui augmente le rendement réel. Comme le calcul de cet effet est complexe, il vaut mieux utiliser au-dessus de 200 KeV les compteurs cylindriques ordinaires, avec une paroi d'épaisseur suffisante (égale au parcours des électrons secondaires).

III. — La méthode d'absorption sélective.

Pour des énergies égales aux énergies de liaison des différentes couches électroniques d'un élément, le coefficient d'absorption des photons dans cet élément présente des discontinuités très accentuées : par exemple, lorsque l'énergie des photons passe d'une valeur inférieure à l'énergie de la couche K à une valeur supérieure, les photons vont être capables d'ioniser la couche K et leur coefficient d'absorption augmentera brusquement puis diminuera de nouveau.

D'autre part, on sait que s'il n'y a pas discontinuité le coefficient d'absorption d'un rayonnement dans un élément $Z + 1$ est légèrement inférieur au coefficient d'absorption l'élément Z : si on constate qu'un

élément Z + 1 absorbe moins qu'un élément Z on peut donc conclure que le rayonnement observé a une énergie comprise entre les énergies des couches K (ou L) des deux éléments. C'est habituellement les discontinuités K qu'on utilise pour cette méthode de détermination des énergies (voir dans C4 et C5 les tables donnant les énergies des discontinuités K).

On peut ainsi, sous réserve de disposer des éléments nécessaires, déterminer les énergies inférieures à 116 KeV (énergie de la couche K de U) avec un « pouvoir séparateur » égal à la différence des énergies des couches K de deux éléments voisins, soit 1,5 KeV dans la région autour de 100 KeV — 1,2 KeV autour de 50 KeV et 0,7 KeV autour de 10 KeV. Si la méthode d'absorption sélective est bien moins précise que les méthodes de spectrographie cristalline et de spectrographie magnétique des électrons secondaires, en revanche elle permet d'étudier plus facilement les rayonnements peu intenses. Elle permet également, grâce à sa rapidité, d'étudier les rayonnements émis par des corps à vie courte.

Dans la méthode d'absorption sélective il faut utiliser des écrans de masse superficielle m telle que soit maximum la différence $n_{Z+1} - n_Z$ des intensités observées avec les éléments Z et Z + 1 dont les discontinuités K encadrent une raie. $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Z+1}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_Z$ étant les valeurs des coefficients d'absorption des éléments Z et Z + 1, prises de part et d'autre des discontinuités K. La valeur correspondante de m est :

$$m = 2{,}3 \frac{\log_{10}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Z+1} - \log_{10}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_Z}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Z+1} - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_Z}.$$

On calcule ainsi $m = 9 - 70$ et 230 mg./cm^2 respectivement pour $Z = 30 - 56$ et 82.

Pour séparer les raies d'énergie comprise entre 10 et 20 KeV nous avons utilisé des écrans minces de 5 à 10 mg. : cm^2 constitués, soit par des feuilles métalliques, soit par des carbonates ou oxydes en poudre diluée dans de la paraffine. Pour vérifier l'homogénéité et la valeur de la masse superficielle de ces écrans, j'ai étudié l'absorption du rayonnement K du nickel émis par le nuclide $^{64}_{29}$Cu (12,8h) et le rayonnement L émis par le RaD, bien étudié par spectrographie cristalline (voir chap V). Pour les rayonnements plus pénétrants nous avons utilisé des écrans plus lourds constitués par des oxydes en poudre fixée par évaporation d'une solution alcoolique de gomme laque.

La méthode permet également de déterminer les intensités des raies observées : le nombre d'impulsions obtenues avec un écran de masse

superficielle m, constitué par l'élément Z de coefficient d'absorption $\frac{\mu_i}{\rho}$ pour une raie i d'intensité effective I_i est égal à $n_Z = \Sigma I_i e^{-\frac{\mu_i}{\rho} m}$.

Avec l'élément Z + 1 on aura un nombre d'impulsions $n_{Z+1} = \Sigma I_i e^{-\frac{\mu'_i}{\rho} m}$. Si on a affaire à une ou deux raies, le calcul de I_i est immédiat. Dans le cas d'un grand nombre de raies on peut le simplifier de la façon suivante : les $\frac{\mu'_i}{\rho}$ sont très voisins des $\frac{\mu_i}{\rho}$, sauf pour la raie n comprise entre les discontinuités de K des éléments Z et Z + 1. En extrapolant à partir de n_Z, n_{Z-1}, ..., la valeur n^0_{Z+1}, qu'aurait n_{Z+1} s'il n'y avait pas de discontinuité d'absorption pour la raie n on peut écrire :

$$n_{Z+1} - n^0_{Z+1} = I_n \left(e^{-\frac{\mu'_n}{\rho} \frac{1}{\delta'_K} m} - e^{-\frac{\mu'_n}{\rho} m} \right)$$

δ'_K étant la valeur du saut d'absorption pour la discontinuité K de l'élément Z + 1. En utilisant les valeurs des δ_K obtenues par Allen (C3) on peut calculer les intensités effectives I_n. Pour obtenir les intensités réelles, il faut tenir compte en plus de la variation avec l'énergie de l'efficacité du compteur et de l'absorption dans la matière.

Dans toutes les études par absorption sélective on a intérêt à diminuer la contribution dans le détecteur des rayonnements autres que le rayonnement étudié, afin de réduire l'erreur statistique dans la détermination de la différence $n_{Z+1} - n_Z$. Avec les compteurs à xénon que nous avons utilisés ceci est automatiquement réalisé pour les rayonnements d'énergie supérieure au rayonnement étudié puisque le rendement diminue avec l'énergie. Pour les rayonnements d'énergie inférieure on peut utiliser l'absorption dans des écrans convenablement choisis. C'est ainsi qu'au cours de ce travail nous avons eu à étudier des rayonnements γ d'énergie comprise entre 20 et 100 KeV, émis en même temps que des rayonnements L de 15 KeV environ, beaucoup plus intenses, dont nous avons réduit la contribution en filtrant par des écrans de cuivre de 50 à 100 mg./cm².

IV. — Application de l'absorption sélective au dosage de certains radioéléments.

Il existe un certain nombre de radioéléments pour lesquels le dosage pondéral est délicat à cause des trop faibles quantités dont on dispose, tandis que le dosage par la mesure des rayonnements α ou β est rendu difficile par les dérivés radioactifs qui se forment trop

lentement pour qu'on puisse attendre l'équilibre et trop rapidement pour qu'on puisse négliger leur contribution. C'est en particulier le cas signalé par M. Bouissières, du protactinium 231 où l'actinium et ses dérivés se forment avec la période de 21 ans : on ne peut faire le dosage par la mesure du rayonnement α que si l'on connaît l'histoire de la préparation. Or nous verrons que 231 Pa émet un rayonnement γ de 27 KeV assez intense (9 photons par 100 désintégrations) qui se place entre les discontinuités K du cadmium et de l'indium, alors qu'aucune raie γ des dérivés ne se trouve dans cette région, sauf une raie de 26 KeV émise par l'AcK qui se place entre les dix K de Ag et de Cd et est peu intense. On pourrait donc doser 231 Pa de la manière suivante :

On détecte les rayonnements γ avec un compteur sensible au rayonnement de 27 KeV (compteur à xénon par exemple) en filtrant par des écrans de cuivre de 100 mg./cm² pour réduire l'intensité des rayonnements L et en éliminant les rayonnements β par champ magnétique ou un écran léger ; on détermine la différence de comptage quand on place des écrans de cadmium et d'indium (ou d'étain) de même masse superficielle (50 mg./cm² par exemple) ; le dispositif est étalonné avec une source d'intensité déterminée par une autre méthode (pesée ou mesure des rayons α) ; les préparations doivent avoir une masse superficielle telle que l'absorption des rayons de 27 KeV soit négligeable ou en tout cas aisément calculable. Cette méthode permettrait de doser des quantités supérieures à 10 μg. de Pa avec une erreur inférieure à 10 o/o.

On pourrait citer d'autres exemples : l'ionium qui émet un rayonnement γ de 67 KeV, le plutonium 239 qui émet un rayonnement γ de 50 KeV (A3)...

CHAPITRE III

ÉTUDES DES RAYONNEMENTS γ ET X ACCOMPAGNANT QUELQUES DÉSINTÉGRATIONS α

C'est certainement dans le cas des désintégrations α qu'on peut le mieux connaître à l'heure actuelle la formation de niveaux excités des noyaux lourds : depuis la découverte de la structure fine des rayons α, par Rosenblum en 1929, les progrès de la spectrographie magnétique α ont permis de déterminer, avec toujours plus de précision, les énergies et les intensités des groupes de structure fine, donc de connaître les énergies et les probabilités d'excitation des niveaux nucléaires correspondantes. On ne peut espérer atteindre de sitôt une précision analogue dans le cas de la désintégration β, puisque les spectres β sont des spectres continus et non des spectres de raies.

L'étude des rayonnements γ, des rayonnements électroniques et X dus à la conversion interne est donc particulièrement intéressante dans le cas des désintégrations α pour étudier les transitions entre niveaux. En particulier la connaissance des probabilités d'excitation N des niveaux permet une vérification simple de la relation $N = N_\gamma + N_e$ où N_γ et N_e sont respectivement les probabilités d'émission de photons et d'électrons de conversion. Comme nous le verrons cette relation n'a été vérifiée dans quelques cas que tout récemment. Par ailleurs la connaissance des coefficients de conversion interne $\frac{N_e}{N_\gamma}$ permet de comparer les indications données par la théorie de la conversion interne sur le moment angulaire et la parité des niveaux et les indications sur les mêmes grandeurs données par la théorie de la structure fine α. La comparaison qui est ainsi possible est d'autant plus intéressante que les deux théories sont à peu près indépendantes.

I. — Désintégration ${}^{230}_{90}I_0 \rightarrow {}^{226}_{88}Ra$ (période $8.10^4 a$).

1. Résultats expérimentaux sur les rayonnements γ et X émis par l'ionium. — Le rayonnement électromagnétique émis par l'ionium a d'abord été étudié par Chadwick et Russel (C8) qui, par absorption dans l'aluminium, séparaient trois composantes d'énergie 4, 15 et 135 KeV qu'ils assimilaient respectivement aux rayonnements M, L et K caractéristiques du thorium excités par les rayons α de l'ionium [1]. Ward (W2) a ensuite indiqué la présence d'une raie de $68{,}4 \pm 1$ KeV séparée par absorption sélective dans les éléments 73 et 74 (Ta et W), et a en outre trouvé un rayonnement plus énergique de 190 ± 20 KeV. Ces raies ne peuvent être assimilées aux raies X et sont donc des raies γ.

Mme I. Curie (C9) a récemment montré que le rayonnement de 15 KeV se composait de raies pouvant s'identifier aux raies L de fluorescence du radium et a donné les intensités absolues de ce rayonnement et des raies γ de 68, 140 et 240 KeV ; dans ces expériences les rayonnements étaient détectés par des compteurs cylindriques en aluminium, dont l'un contenait à l'intérieur une feuille de plomb.

Nous avons repris l'étude des rayonnements γ et X avec un compteur à xénon. La source était constituée par 100 mg. d'hydrate d'ionium-thorium fraîchement purifié par Mme I. Curie du thorium X,

(1) D'après les formules que nous établirons au cours de l'étude sur le polonium, les rayonnements K et L excités de cette manière ont au plus pour $Z = 90$, une intensité de 10^{-10} et 10^{-3} photons par K, négligeable par rapport à l'intensité des autres rayonnements.

du radium et du dépôt actif. Le mélange ionium-thorium contenant 9,1 o/o d'ionium, l'intensité de la source est 0,11 mc en ionium.

Pour l'étude des rayonnements L nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit au chapitre II ; les électrons émis par les dérivés du radium reformés depuis la purification sont éliminés par un

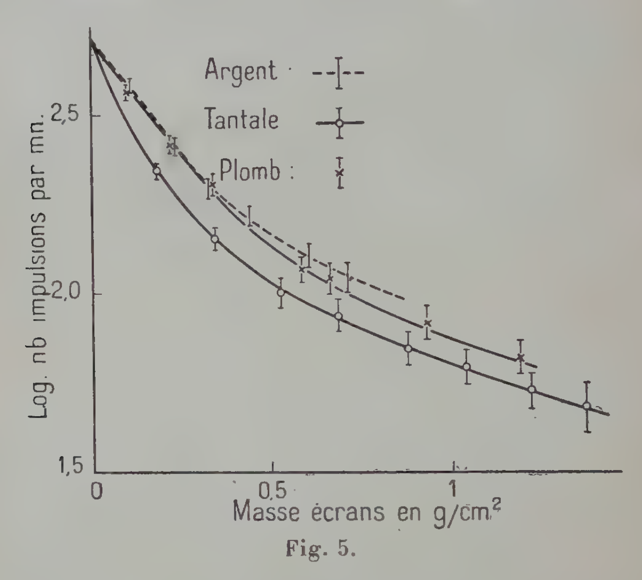


Fig. 5.

champ magnétique ou par un écran d'aluminium. Les courbes d'absorption dans Ag, Ta et Pb obtenues en filtrant par 1 cm. d'aluminium sont représentées sur la figure 5 : elles permettent de distinguer deux composantes dont les coefficients d'absorption en cm² : g. et l'énergie en KeV sont donnés ci-dessous :

Ag	Ta	Pb	Energie
0,45 ± 0,05	0,92 ± 0,10	1,0 ± 0,1	190 ± 20
4,8 ± 0,3	9 ± 0,3	3,9 ± 0,2	68 ± 2

Pour la détermination des énergies à partir des valeurs des coefficients d'absorption nous avons utilisé les courbes d'Allen (C3) pour l'énergie de 68 KeV mais non pour celle de 190 KeV car les coefficients d'absorption obtenus par Allen dans cette région sont trop élevés par rapport à un certain nombre de valeurs expérimentales ; on a alors utilisé la formule de Gray pour le plomb (G2), et celle de Hall pour l'argent et le tantale (H3). Les courbes d'absorption obtenues ne sont pas assez précises pour séparer la composante de 190 KeV en deux raies.

Pour obtenir les intensités absolues il suffit d'utiliser les résultats obtenus au chapitre II, sur le rendement des compteurs à xénon, à condition de tenir compte pour les rayonnements de 68 et 190 KeV de l'effet dû à la paroi d'entrée (44 mg. : cm² d'aluminium) : comme cet effet n'est qu'une correction, le rendement correspondant peut s'estimer en calculant par la méthode approchée de Yukawa et Sakata (Y1) le nombre d'électrons secondaires créés dans la paroi qui peuvent pénétrer dans la région utile du compteur. Les rendements du compteur pour les rayonnements de 68 et 190 KeV sont respectiment $(2,8 + 0,2).10^{-2} = 3.10^{-2}$ et $(1,8 \pm 0,7).10^{-3} = 2,5.10^{-3}$.

D'autre part, il faut tenir compte de l'absorption des rayonnements dans l'air, dans la paroi d'entrée du compteur et essentiellement dans la matière constituant la source : à cause de ce dernier effet toute la masse active ne contribuera pas au rayonnement observé et l'on peut définir une masse utile M. Comme seul le thorium intervient pratiquement pour l'absorption, on peut prendre :

$$M = \int_0^m S e^{-\frac{\mu}{\rho} m} dm = S \frac{1 - e^{-\frac{\mu}{\rho} m}}{\frac{\mu}{\rho}}$$

où m est la masse superficielle de thorium, $\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'absorption dans le thorium du rayonnement considéré et S la section de la source. Comme dans le thorium il y a 9 o/o d'ionium et 1 g. d'ionium correspond à 10 mc, le nombre de désintégrations utiles par minute sera si M est exprimé en grammes :

$$n = 0,09 \times 0,019 \times 2,2.10^{12} \, M = 3,8 \, M \, 10^9.$$

Pour le calcul de M on a utilisé les coefficients d'absorption de Th obtenus comme plus haut. Les intensités obtenues sont indiquées dans le tableau I où l'on a reporté également les résultats de Mme I. Curie. On voit que l'accord est excellent.

TABLEAU I

Intensités en nombre de photons par 100 désintégrations des rayonnements γ et X émis par l'ionium.

Raies	Riou	Mme I. Curie
Raies L . . .	9 ± 2	10
68 KeV	$0,50 \pm 0,15$	0,7
200 KeV . . .	$0,3 \pm 0,1$	0,2

2. Comparaison avec les autres résultats expérimentaux. — L'étude par spectrographie magnétique des rayons α émis par l'ionium a permis à Rosenblum, Valadarès et Mlle Vial (R7) de mettre en évidence trois raies de structure fine : la raie fondamentale de 4 682 ± 10 KeV et deux autres raies, moins intenses, séparées de la première de 70 KeV et de 170 KeV. Les résultats sur la structure fine α et les rayonnements γ conduisent à adopter comme schéma de désintégration de l'ionium le schéma représenté par la figure 6.

L'étude du spectre électronique a été faite par la méthode de la chambre de Wilson [Teillac (T3 et T5)] puis par la méthode des émulsions photographiques sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons [Mlle Albouy, Mme Faraggi, Riou et Teillac (A2)] : la détermination de l'énergie par les parcours montre que ces électrons sont dus à la conversion de la raie γ de 68 KeV, Teillac séparait les électrons de conversions dans les couches L et M et montrait que le rapport d'intensité est voisin de 7. D'autre part en comparant le nombre de rayons α et le nombre d'électrons par les deux méthodes, on obtenait le même nombre d'électrons émis par 100 désintégrations : 10 ± 1.

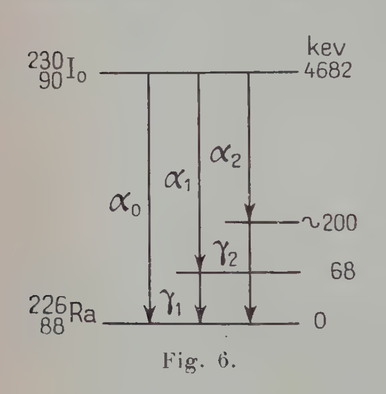


Fig. 6.

Ce résultat était en désaccord complet avec les autres résultats expérimentaux : les résultats sur la structure fine indiquaient d'après la proportion du groupe α_1 que la probabilité d'excitation du niveau nucléaire de 68 KeV est égale ou supérieure à 25 o/o : en déduisant le nombre de photons de 68 KeV (0,5 à 0,7 o/o), on pouvait estimer que le nombre d'électrons de conversions devrait être voisin de 24 par 100 désintégrations. On arrivait au même résultat à partir de l'intensité du rayonnement L (9 ± 2 photons par 100 désintégrations) : comme l'excitation de la couche L est due presque uniquement à la conversion interne de la raie γ de 68 KeV (les autres raies γ étant beaucoup moins intenses et peu converties), le nombre des électrons correspondants devait être égal à $9 \pm 2/0,37 \pm 0,03 = 25 \pm 7$ électrons par 100 désintégrations, où $0,37 \pm 0,03$ est le rendement de fluorescence dans la couche L, la valeur exacte dépendant de la nature de la transition γ (0,34 pour M(1), 0,40 pour E(2) ; voir R5).

Falk-Vairant et Teillac (F6, T5) ont alors repris la détermination du nombre d'électrons en étudiant les coïncidences entre rayons α et électrons par compteurs de Geiger-Müller : leur résultat, 22 électrons par 100 désintégrations, est cette fois en bon accord avec les résultats

sur la structure fine α et sur les rayonnements γ et L. Ce résultat a été retrouvé par Jarvis et Ross (J1) d'une part, Albouy, Falk-Vairant et Teillac (A5) d'autre part, qui ont repris indépendamment l'étude par les émulsions photographiques. Dans ces travaux les conditions d'imprégnation de la solution d'ionium-thorium dans les émulsions ont été améliorées et il semble que l'erreur commise lors de la première étude (A2) ait été due à de mauvaises conditions d'imprégnation.

Dans leur étude très détaillée, Jarvis et Ross observent des électrons plus énergiques avec une intensité de 2 o/o, qu'ils attribuent à la conversion dans la couche K de raies γ de 200 et 270 KeV. Enfin l'étude du parcours des rayons α leur permet de confirmer les résultats de la spectrographie magnétique en attribuant à la raie α_1 une intensité de 24 o/o.

L'accord finalement obtenu entre les différents résultats expérimentaux semblait donc permettre de connaître définitivement le schéma de désintégration de l'ionium. Mais entre temps Rosenblum et Valadarès (R8) ont étudié le spectre électronique à l'aide d'un spectrographe semi-circulaire et leurs résultats indiquent que le schéma de désintégration pouvait être plus complexe qu'on ne pouvait le croire. Ces auteurs observent en effet les raies suivantes :

Energie .	48,6 KeV (raie A)	51,8 KeV (B)	63,0 KeV (C)	66,6 KeV (D)
Intensité.	100	95	50	25

et en plus une raie très faible qui peut s'interpréter par la conversion dans la couche K de la raie γ de 240 KeV signalée par Mme I. Curie (C9). D'après leur énergie et leur intensité, les raies A, C et D s'interprètent très facilement comme les raies de conversion dans les couches L_I, M_I et N_I de la raie γ de 68 KeV ; ces nouvelles données conduisent à une valeur de 67,9 KeV pour l'énergie de cette raie. L'interprétation de la raie B est plus délicate : nous allons passer en revue les différentes hypothèses possibles à la lumière des résultats de Rosenblum et Valadarès, et aussi des indications que nous avons pu obtenir récemment par la méthode d'absorption sélective.

1° La raie B est due à la conversion dans la couche K d'une raie γ de $104 + 52 = 156$ KeV : on devrait alors observer une raie électronique de 137 KeV correspondant à la conversion dans la couche L, raie qui n'a pas été observée. D'autre part l'excitation par conversion interne de la couche K devrait conduire à l'émission du spectre K du radium assez intense (le calcul indique une intensité de 8 photons par 100 désintégrations). Nous avons recherché ce spectre en étudiant l'absorption du rayonnement γ émis par l'ionium dans les éléments de numéro atomique compris entre 79 et 83, capables d'isoler ces raies K par absorption sélective : nous n'avons pu mettre en évidence

aucune raie dans cette région. Enfin on n'observe pas de raie de structure fine α correspondant à cette énergie de 156 KeV.

2° La raie B est due à la conversion dans la couche M_I d'une raie γ de $51{,}8 + 4{,}8 = 56{,}6$ KeV : on devrait alors observer une raie électronique de 37,4 KeV due à la conversion dans la couche L_I. Ni cette raie électronique, ni la raie de structure fine α correspondant à cette énergie n'ont été observées.

3° La raie B est due à la conversion dans la couche L_{III} de la raie γ de 67,9 KeV : la somme $W_B + W_{L_{III}} = 67{,}3$ KeV conduit à une énergie de la raie γ un peu inférieure à celle que donnent les énergies des raies A, C et D, sans toutefois que la légère différence de 0,6 KeV soit suffisante pour éliminer cette hypothèse. Il est du reste possible que la raie A soit due à la conversion dans L_{II} au lieu de L_I ce qui donnerait une énergie $W_A + W_{L_{II}} = 67{,}2$ KeV.

4° La raie B est due à la conversion interne dans la couche L_I d'une raie γ de $51{,}8 + 19{,}3 = 71{,}1$ KeV. La raie D serait due à la fois aux conversions de la raie γ de 67.8 KeV dans la couche N_I et de la raie de 71,1 KeV dans M_I.

Nous avons cherché à mettre en évidence par absorption sélective cette raie γ de 71,1 KeV : la raie devant se placer entre les discontinuités K des éléments de numéro atomique 74 et 75, alors que la raie de 68 KeV se place entre les discontinuités des éléments 73 et 74, nous avons étudié l'absorption dans les éléments 73 à 78 avec des écrans de 176 mg./cm^2 : on observe que l'élément 73 est moins absorbant que l'élément 74 mais que les éléments suivants sont plus absorbants, alors que si la raie de 71 KeV était présente avec une intensité notable, l'élément 75 devrait être moins absorbant que le 74. Les mesures indiquent que la raie de 71 KeV a une intensité inférieure au dixième de celle de la raie de 68 KeV, ce qui signifie que la raie de 71 KeV est au moins dix fois plus convertie que la raie de 68 KeV.

Finalement nous ne pouvons retenir que les deux dernières hypothèses, la dernière n'étant toutefois pas confirmée par l'existence de la raie γ de 71 KeV.

3. Discussion sur le schéma de désintégration. — Les expériences de coïncidences entre rayons α et électrons de conversion faites par Falk-Vairant et Teillac avec un amplificateur à coïncidences ayant un temps de résolution de 5.10^{-7} s. montrent que les électrons de conversion et donc la raie γ de 67 KeV (ou les raies de 67 et 71 KeV) sont émis avec une vie moyenne inférieure à 5.10^{-7} s. Compte tenu de la conversion interne, les formules de Weisskopf conduisent aux vies moyennes suivantes :

Transition . .	E(2)	E(3)	M(1)	M(2)	0 → 0 non
τ en secondes .	4.10^{-8}	$> 10^{-1}$	7.10^{-12}	10^{-6}	10^{-9}

on peut donc éliminer la possibilité de rayonnements E(3), peut-être M(2) et en tout cas M(3) et de tous les rayonnements de polarité supérieure.

S'il n'existe qu'une raie γ unique de 67 KeV elle ne peut être qu'un quadripôle électrique : les résultats théoriques du chapitre premier conduisent aux proportions d'intensité suivantes $L_I : L_{II} : L_{III} = 2{,}5 : 54 : 43{,}5$ et $L : M = 3{,}3$ alors qu'expérimentalement on observe L_{II} (ou $L_I + L_{II}$) : $L_{III} = 51 : 49$ et $L : M = 3{,}9$.

D'après l'ensemble des résultats expérimentaux sur les intensités de la raie γ de 67 KeV et des électrons de conversion, le coefficient total de conversion interne dans la couche L est alors égal à :

$$\alpha_L = \frac{(22 \pm 1)\frac{195}{270}}{0{,}6 \pm 0{,}15} = 29 \pm 9,$$

la valeur théorique est 40, ce qui est compatible.

Toutes les données expérimentales sont donc en faveur d'un quadripôle électrique. Le niveau de 67 KeV du noyau ${}^{226}_{88}Ra$ aurait alors un moment angulaire égal à 2 et une parité paire si on admet que le niveau fondamental a un moment angulaire nul et une parité paire. Le niveau de 67 KeV obéirait donc à la règle empirique signalée au chapitre premier d'après laquelle le premier niveau excité des noyaux pairs-pairs a un moment angulaire égal à 2 et une parité paire.

Mais la comparaison avec la formule de Gamow soulève une difficulté : en effet d'après cette formule la probabilité d'excitation du niveau est égale à 24 o/o pour $j = 0$, 19 o/o pour $j = 1$, 12 o/o pour $j = 2$ alors qu'expérimentalement on observe 25 o/o. Si le rayonnement γ de 67 KeV est bien un quadripôle électrique, la formule de Gamow conduit à une probabilité deux fois trop faible.

Par ailleurs si on admet qu'il y a émission de deux raies γ de 67 et 71 KeV, leur coefficient de conversion interne dans la couche L_I doit être égal respectivement à :

$$\alpha_{L_I} = \frac{(22 \pm 1)\frac{100}{270}}{0{,}6 \pm 0{,}15} = 15 \pm 4 \quad \text{et} \quad \alpha'_{L_I} \geqslant 10\alpha_{L_I} = 150 \pm 40.$$

Le rayonnement de 67 KeV serait alors un dipôle magnétique (valeur théorique de $\alpha_{L_I} = 12$), celui de 71 KeV pourrait être un octopôle électrique ou un quadripôle magnétique d'après la valeur de α_{L_I} mais nous avons vu que ceci était impossible, la transition de 71 KeV ne pourrait être qu'une transition $0 \rightarrow 0$ sans changement de parité ($\alpha_{L_I} = \infty$). Deux schémas de niveaux seraient alors possibles : un niveau $0+$ à 71 KeV et un niveau $1+$ à 67 KeV ou à 4 KeV. Dans ces schémas les niveaux de 67 ou 4 KeV ne sont pas excités directement par la désintégration α, les règles de sélections l'interdisant,

mais par des transitions γ de 4 ou 67 KeV. La formule de Gamow conduit à une probabilité d'excitation du niveau de 71 KeV égale à 24 o/o ($j = 0$) ce qui est en bon accord avec les données expérimentales. Pour chacun de ces schémas le rapport d'intensité des transitions de 71 et 67 KeV que l'on peut calculer théoriquement (cf. chap. premier) est compatible avec le rapport expérimental — 0,7.

En conclusion les résultats expérimentaux actuels ne peuvent permettre de choisir entre l'hypothèse d'un rayonnement γ unique de 67 KeV qui serait un quadripôle électrique et celle de deux rayonnements de 71 KeV (0 → 0, oui) et de 67 KeV (dipôle magnétique). La règle empirique sur le moment angulaire et la parité du premier niveau excité des noyaux pairs-pairs est en faveur de la première hypothèse, les résultats donnés par la formule de Gamow sont en faveur de la deuxième. Mais en étudiant la raie γ de 83 KeV du radiothorium et celle de 800 KeV du poloninium, qui sont toutes deux des quadripôles électriques, nous verrons que la formule de Gamow conduit à un désaccord du même ordre de grandeur que dans le cas présent quand on prend $j = 2$. *Cette difficulté ne peut donc conduire ici à rejeter l'hypothèse du quadripôle électrique mais doit être attribuée à la formule de Gamow elle-même* (voir la conclusion). La comparaison avec les autres désintégrations et l'excellent accord entre les données théoriques et expérimentales sur la conversion interne rendent donc de beaucoup la plus probable l'hypothèse d'un rayonnement γ unique, quadripolaire électrique. La recherche de l'éventuel rayonnement γ de 4 KeV et l'étude des corrélations angulaires entre rayons α et rayons γ pourront permettre de trancher définitivement entre les deux hypothèses.

II. — Désintégration ${}^{228}_{90}$RTh → ${}^{224}_{88}$ThX (1,9*a*).

1. Rappel des résultats antérieurs. — Dès 1928, L. Meitner (M2) a étudié le spectre γ du radiothorium par la méthode de la spectrographie cristalline et celle de la spectrographie magnétique : elle mit en évidence deux raies de longueur d'onde 140 et 145 U.X. soit 88,5 et 85,5 KeV ; ces deux raies furent alors considérées comme les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'élément 88. Surugue et Tsien San-Tsiang (S4), reprenant l'étude de raies électroniques par spectrographie magnétique, estimaient que celles-ci étaient dues à la conversion interne de deux raies γ de 86,8 et 83,3 KeV.

Nous avons alors étudié les raies γ par la méthode d'absorption sélective (R3) et observé deux raies se plaçant entre les discontinuités K de Hg et Tl d'une part, Tl et Pb d'autre part. Nous verrons qu'en réalité cette deuxième raie ne doit pas être attribuée au radiothorium, l'erreur pouvant être due à la présence de dépôt actif dans

la source. En tout cas ces expériences montraient que le rayonnement émis par le radiothorium ne pouvait être assimilé au rayonnement K de l'élément 88.

D'autre part Rosenblum, Valadarès et Mlle Perey (R9) ont etudié la structure fine des rayons α du radiothorium et montré que 28 o/o des désintégrations conduisent à un niveau excité de 86,8 KeV.

Les premières déterminations de l'intensité des électrons de conversion présentaient un désaccord analogue à celui rencontré dans le cas de l'ionium : Surugue et Tsien San-Tsiang observaient 7 électrons par 100 désintégrations, puis Mlle Albouy et Teillac (A4) dans une première étude par la méthode des émulsions photographiques observaient 7,6 él./100 dés. Ceci était en désaccord avec les intensités des groupes α et du rayonnement γ, confirmées par l'intensité du rayonnement L, qui conduisaient à un nombre de 26 électrons par 100 désintégrations. Mlle Albouy et Teillac (A7) ont repris alors la détermination par émulsions photographiques, et leur nouveau résultat — 25 électrons par 100 désintégrations — est cette fois en très bon accord avec les autres données expérimentales.

Kultchitski (K2) utilisant des compteurs Geiger-Müller a étudié pour la première fois les corrélations angulaires α-γ sur un mélange RTh + dérivés ; malgré l'imprécision de ces premiers résultats, il pouvait en conclure que le moment angulaire du niveau excité du noyau $^{224}_{88}$Ra(ThX) formé par la désintégration α devait être égal à 2, celui du niveau fondamental étant supposé nul (transition γ quadripolaire électrique). Dans une étude plus précise par compteurs à scintillation, Beling, Feld et Halpern (B10) arrivaient à la même conclusion : ils obtenaient une corrélation en $1 + 6{,}90 \cos^2\theta - 7{,}07 \cos^4\theta$ un peu différente de la corrélation en $\sin^2 2\theta$ prévue pour un rayonnement quadripolaire électrique mais suffisamment voisine pour qu'on puisse estimer avec certitude qu'il s'agit d'un tel rayonnement.

Enfin Rosenblum, Valadarès et Guillot (communication privée) ont repris l'étude du rayonnement électronique par spectrographie magnétique. Ils assimilent les raies observées aux raies de conversion dans les couches L_{II}, L_{III}, M, N et O d'une raie γ de 84,3 KeV. Au point de vue intensité les résultats sur les intensités s'accordent bien avec les intensités théoriques pour un rayonnement E(2) :

$$L_I : L_{II} : L_{III} = 3{,}5 : 55 : 41 \text{ et } L : M = 3.$$

2. Etude des rayonnements γ et X. — Pour étudier les rayonnements γ et X émis par RTh il convient d'avoir une source bien privée des dérivés et d'opérer en quelques heures car le ThX et le dépôt actif qui émet des rayonnements γ très intenses croissent avec la période de 3,64 *j*.

Dans les premières expériences nous avons préparé cinq sources

d'intensité comprise entre 3,27 et 0,02 mc contenant 1 à 7,5 mg. : cm² d'oxyde de cérium, par la méthode classique : on élimine le dépôt actif en précipitant par l'hydrogène sulfuré et le ThX en précipitant le cérium par l'ammoniaque décarbonatée, ce qui entraîne RTh et laisse ThX en solution. Quand RTh est en équilibre avec ses dérivés on détermine l'intensité des sources au grand condensateur ou avec un compteur Geiger, en filtrant les rayonnements γ par des écrans de plomb de 1 ou 0,2 cm. et en comparant avec des étalons (voir B4). Dans la deuxième expérience nous avons disposé d'une source de 0,5 mc préparée par M. Conte suivant une méthode de séparation proposée par M. Bouissières, plus rapide et plus complète que la précédente : elle consiste à mettre RTh et ses dérivés en solution nitrique 3 N, à saturer en nitrate de fer, puis à agiter en présence d'acétate d'éthyle : dans ces conditions seul le RTh passe dans l'acétate d'éthyle sous forme de complexe.

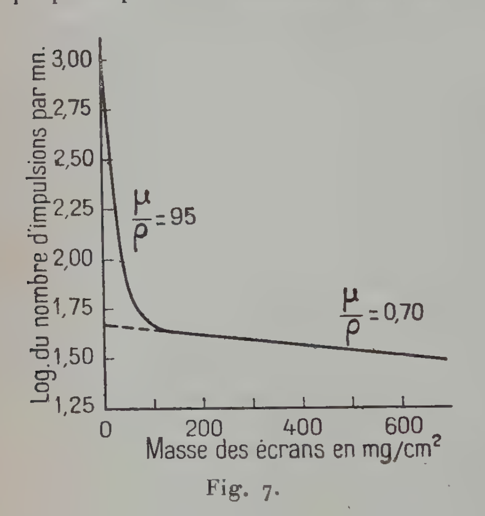


Fig. 7.

On a représenté sur la figure 7 la courbe d'absorption des rayonnements γ dans le cuivre obtenue avec une source sans dérivés, le dispositif expérimental est celui de la figure 2 du chapitre II avec un compteur à xénon : on distingue deux composantes de coefficients d'absorption 0,70 cm² : g. (85 KeV) et 95 cm² : g. (15 KeV). Dans le plomb on observe une seule composante de 2,3 cm² : g. (85 KeV). Au bout d'une heure environ apparaît une composante de coefficient d'absorption dans le cuivre égal à 0,06 cm² : g. (950 KeV). Cette composante dont l'intensité croît rapidement avec le temps est due au dépôt actif. Pendant les premières heures l'intensité des deux composantes de faible énergie reste sensiblement constante, ce qui permet de les attribuer au radiothorium.

Nous avons précisé l'énergie des composantes de 15 et 85 KeV par la méthode d'absorption sélective. La première composante est constituée essentiellement par le spectre L du radium comme le montre nettement l'analyse par absorption sélective (R3), les raies émises par RTh et les raies du spectre L du radium se plaçant exactement entre les mêmes discontinuités K. Le spectre L étant celui de l'élément formé par la désintégration on doit admettre qu'il est excité par la

conversion interne du rayonnement γ. Nous avons obtenu les mêmes résultats — en longueur d'onde comme en intensité — dans l'analyse du rayonnement de 15 KeV émis par l'ionium, ce qui tend à prouver que les deux spectres L sont identiques et ont même origine (conversion d'un rayonnement quadripolaire électrique). Nous reviendrons dans une autre publication sur l'interprétation de ces spectres (R5).

Pour étudier le rayonnement de 85 KeV nous avons filtré le rayonnement par un écran de plexiglas de 1,1 g. : cm² pour éliminer l'éventuel rayonnement β, et étudié l'absorption dans des écrans de Au, Hg, Tl, Pb, Bi ($Z = 79$ à 83) et de Th ($Z = 90$), de même masse superficielle (340 mg. : cm²). La dernière expérience montre que Hg absorbe moins que Tl et contrairement à ce que nous avions observé auparavant, Pb absorbe légèrement moins que Tl. Il n'y a donc émission que d'une raie d'énergie comprise entre les discontinuités K de Hg et Tl soit $84,31 \pm 1,21$ KeV. On peut affirmer que les raies K du radium ou d'un élément voisin ne sont pas présentes avec une intensité notable car on aurait dû observer alors des raies se plaçant entre les discontinuités K de Pb et Bi et Th.

La détermination des intensités absolues des rayonnements L et γ se fait comme dans le cas de l'ionium. Les résultats sont reportés dans le tableau II.

TABLEAU II

Intensité en nombre de photons par 100 désintégrations des rayonnements γ et X émis par RTh.

Raies L	$7 \pm 1,5$
Raie γ de 84 KeV	$2,1 \pm 0,7$

3. **Comparaison avec les autres résultats.** — Les différentes données expérimentales permettent de vérifier avec précision la relation $N = N_\gamma + N_e$ où $N = 28$ o/o est la probabilité d'excitation du niveau de 84 KeV, $N_\gamma = 2$ o/o le nombre de photons γ et $N_e = 25$ o/o le nombre d'électrons de conversion.

D'autre part, d'après les résultats de Mlle Albouy et Teillac, Valadarès et Rosenblum, le nombre d'électrons de conversion extraits de la couche L est égal à :

$$N_{e_L} = (25 \pm 1)\frac{184}{251} = 18 \pm 1 \text{ o/o}.$$

D'après l'intensité du rayonnement L ce même nombre doit être égal à :

$$N_{e_L} = \frac{7 + 1,5}{W_L} = 17 \pm 4 \text{ o/o}$$

où $W_L = 0,40$ est le rendement de fluorescence de la couche L excitée par la conversion interne d'un quadripôle électrique ; on voit que les deux résultats sont bien compatibles. Enfin le coefficient de conversion interne dans la couche L a la valeur :

$$\alpha_L = \frac{N_{e_L}}{N_\gamma} = \frac{18 \pm 1}{2,1 \pm 0,7} = 10 \pm 4.$$

La valeur théorique est 16, ce qui est compatible. On remarque toutefois que comme dans le cas de la raie γ de 68 KeV émise par l'ionium, la valeur théorique paraît un peu trop élevée.

En définitive toutes les données expérimentales montrent que le rayonnement γ de 84 KeV est un quadripôle électrique, que le niveau excité de 84 KeV a donc un moment angulaire égal à 2 et même parité que le niveau fondamental, ce qui est conforme à la règle empirique du premier niveau excité des noyaux pairs-pairs.

D'après la formule de Gamow. la probabilité d'excitation du niveau de 84 KeV est égale à 30 o/o pour $j = 0$, 23 o/o pour $j = 1$ et 14 o/o pour $j = 2$, on a en fait 28 o/o pour $j = 2$: le désaccord est certain.

III. — **Désintégration** ${}^{210}_{84}$RaF → ${}^{206}_{82}$RaG (140j).

1. Rappel des travaux antérieurs. — La désintégration RaF → RaG a été longtemps mal connue à cause de la faible intensité des raies γ et X émises, ce qui rend difficile de distinguer les rayonnements d'origine nucléaire et les rayonnements secondaires. Nous verrons que pourtant la désintégration est parmi les plus simples.

En 1931, Mme I. Curie et F. Joliot (C10) étudièrent l'absorption dans l'aluminium du rayonnement électromagnétique émis par le polonium 210 (RaF) et mirent en évidence des rayonnements peu énergiques assimilables aux rayonnements L et M de Po ou Pb, très peu intenses. Ils signalèrent l'existence d'un rayonnement plus énergique, ce qui fut confirmé par les travaux de Bothe (B7) qui par spectrographie magnétique concluait à l'existence de 5 raies γ entre 140 et 2 500 KeV.

En 1947, de Benedetti et Kerner (B8), Siegbahn et Slätis (S10) montrèrent par absorption et spectrographie magnétique qu'on ne pouvait attribuer à la désintégration du polonium qu'une raie γ de 770 KeV. Zajac, Broda et Feather (Z0) mirent ensuite en évidence une raie de 84 ± 4 KeV, non assimilable aux raies K de Pb ou Po et une autre raie γ d'énergie inférieure à 35 KeV, encore moins intense. Ces derniers auteurs montraient que l'ensemble des données sur les raies γ n'était pas compatible avec les travaux de Chang (C12) concluant à l'existence d'une structure fine des rayons α du polonium

(douze raies α dont certaines ayant une intensité de 10^{-4} par désintégration). Les travaux ultérieurs (C13, W4, C11 et C14) montrèrent que les raies observées par Chang n'étaient pas dues à une structure fine mais à la pénétration du polonium dans le métal sur lequel il est déposé.

Récemment Rubinson et Bernstein (R12) ont étudié par compteur proportionnel le rayonnement L émis par le polonium : en comparant ce rayonnement et les rayonnements excités par le bombardement α de Th, Pb et Bi et, d'autre part, en utilisant la méthode d'absorption sélective, ils concluent que le rayonnement émis par le polonium est identique aux raies L du Pb.

Par ailleurs Alburger et Friedlander (A6) ont repris l'étude du spectre magnétique des électrons de conversion émis par ^{210}Po et des photoélectrons excités dans l'uranium par les rayons γ : ils n'observent entre 100 et 4 000 KeV qu'une seule raie γ d'énergie 800 ± 6 KeV, ce qui concorde assez bien avec les mesures précédentes. Ils trouvent pour le rapport d'intensité des électrons de conversion dans les couches K et L de cette raie γ la valeur K : L = 3,7 ± 0,5. Ces auteurs ont étudié par la même méthode les raies γ émises lors de la désintégration de $^{206}_{83}$Bi (6,4 *j*) qui par capture K conduit au même noyau $^{206}_{82}$Pb que la désintégration de ^{210}Po : parmi les quinze raies observées se trouve une raie de 803 KeV qu'ils supposent être identique à la raie de 800 KeV émise par ^{210}Po ; le manque de données sur le coefficient de conversion interne et le rapport K : L ne permet pas toutefois de conclure d'une façon certaine.

D'autre part, Grace, Allen, Wast et Halban (G6) ont étudié en détail les rayonnements électromagnétiques au-dessus de 50 KeV par compteurs G.-M., compteurs proportionnels et compteurs à cristaux : ils montrent par la méthode d'absorption sélective que contrairement aux résultats de Zajac et al. au moins 80 o/o du rayonnement de 84 KeV sont constitués par les raies K du plomb ; ils n'observent pas de coïncidences entre les rayonnements de 84 et 800 KeV. D'après les deux derniers travaux cette raie γ serait la seule émise par le RaF entre 100 et 4 000 KeV.

Enfin de Benedetti et Minton (B14) ont pu préciser la nature du rayonnement γ de 800 KeV : ils ont étudié les coïncidences α-γ et mis ainsi en évidence le groupe α qui conduit au niveau excité de 800 KeV ; par coïncidences retardées ils ont montré que le rayonnement γ est émis avec une période inférieure à 10^{-9} s. D'après la formule de Weisskopf les vies moyennes de rayonnements E(2), E(3), E(4) et E(5) sont égales respectivement à 4.10^{-12}, $1,2.10^{-8}$, $1,4.10^{-3}$ et 2.10^{2} s. : seuls des rayonnements E(2) et E(3) sont donc possibles. De Benedetti et Minton ont également étudié les corrélations angulaires entre rayons α et rayons γ de 800 KeV et trouvé une distribution en $\sin^2 2\theta$, ce qui indique que le rayonnement γ est un rayon-

nement E(2) en conformité avec la règle sur les noyaux pairs-pairs signalée au chapitre premier. Ceci peut être compatible avec le rapport K : L $= 3,7 \pm 0,5$ obtenu par Alburger et Friedlander puisque les courbes empiriques de Goldhaber et Sunyar (Go) conduisent aux valeurs 5,8 pour un rayonnement E(2) et 3,6 pour un rayonnement E(3), ces valeurs étant encore assez incertaines. Il n'en est pas de même pour la valeur de $\alpha_K = 6,7 \pm 1,7$ o/o obtenue par Grace et al. puisque les valeurs théoriques de Rose et al. (R6) sont les suivantes : 0,9, 2,1, 4,7 et 9,5 o/o respectivement pour des rayonnements E(2), E(3), E(4) et E(5). Les valeurs théoriques sont bien établies dans cette région : si on accepte les conclusions de de Benedetti et Minton il faut admettre alors que le rayonnement K et les électrons observés par Grace et al. ont une autre origine que la conversion interne.

2. Etude des rayons γ et X émis par le RaF. — Nous avons repris (R4) l'étude des rayons γ et X du RaF avec le dispositif précédemment décrit ; le rendement élevé des compteurs à xénon pour les rayonnements de faible énergie permet d'étudier assez aisément ces rayonnements peu intenses et nous avons pu ainsi déterminer l'intensité de l'ensemble des raies connues.

Nous avons d'abord utilisé une source de 11,1 millicuries déposée par électrolyse sur une feuille mince d'argent, puis une source de 8,1 millicuries purifiée par électrolyse sur Ag puis, après élimination de Ag, déposée sur plexiglass [1]. Une feuille de cellophane ou de mica de 5 mg. : cm² était disposée entre les écrans et la source pour arrêter complètement les rayons α et éviter ainsi l'excitation des raies X dans les écrans (les raies X ainsi émises peuvent être plus intenses que les raies propres du RaF, C10). D'autre part, les rayons β pouvant provenir d'impuretés de RaE étaient éliminés soit par un champ magnétique de 1 700 gauss, soit par un écran de plexiglass de 0,55 g. : cm² placé entre les écrans étudiés et le compteur. Nous avons du reste vérifié que la dernière source émettait moins de 10^{-7} rayons β par rayon α, et que donc la contribution des rayons γ émis par des impuretés de RaD était tout à fait négligeable.

Les courbes d'absorption que nous avons obtenues dans le cuivre et le plomb permettent de séparer des composantes d'énergie égale à 12, 80 et 800 KeV, ce qui correspond bien aux raies observées par les différents auteurs. Avec la source déposée sur argent apparaît en plus une composante de 23 KeV.

Pour analyser la composante de 12 KeV, nous avons étudié l'absorp-

(1) Nous remercions MM. Bouissières et Conte qui ont eu l'amabilité de nous préparer ces sources.

tion sélective dans des écrans de Ni, Cu, Zn, Ga, As et Se; les raies observées se placent entre les mêmes discontinuités K (Ga-Ge, As-Se) que les raies Lα et Lβ du plomb se placent respectivement entre les discontinuités K de Ga et Ge, As et Se, on doit donc admettre que la majeure partie de la composante de 12 KeV est constituée par les raies L du plomb. En tenant compte de la variation avec l'énergie du rendement du compteur, nos mesures donnent pour le rapport d'intensité des raies Lα et Lβ la valeur $L\alpha : L\beta = 2$ en bon accord avec la valeur de 2,6 obtenue par Rubinson et Bernstein (R12).

Quant à la composante de 23 KeV, qui n'apparaît qu'avec la source déposée sur Ag, l'absorption sélective confirme qu'il s'agit des raies K de Ag puisqu'on observe deux raies situées entre les discontinuités K des éléments 45 (Mo) et 45 d'une part, 46 (Pd) et 47 (Ag) d'autre part, où se placent précisément les raies Kα et Kβ de l'argent. Ces raies K ont une intensité apparente d'environ 10^{-5} photons par rayon α.

Nous avons recherché par absorption sélective s'il existait des raies γ d'énergie comprise entre celles des rayonnements L et K du plomb : nous n'avons observé aucun rayonnement. Il semble donc que la raie d'énergie inférieure à 35 KeV observée par Zajac et al. (Z0) soit assimilable au rayonnement L du plomb ou au rayonnement K excité par les rayons α dans des atomes d'argent qui n'auraient pas été éliminés de la source utilisée par ces auteurs.

L'analyse par absorption sélective de la composante de 80 KeV confirme les résultats de Grace et al. (G5) qui conduisent à assimiler cette composante au rayonnement K du plomb. Nous observons en effet des raies qui se placent entre les discontinuités K des éléments suivants Re (75) et Os (76), Os et Ir (77), Hg (80) et Pb (82), où se placent précisément les raies $K\alpha_2$, $K\alpha_1$ et Kβ du plomb. Nos mesures donnent un rapport des intensités relatives de ces raies égal à :

$$K\alpha_2 : K\alpha_1 : K\beta = 11 \pm 4 : 11 \pm 4 : 7 \pm 3$$

ce qui, étant donnée l'incertitude sur les mesures, n'est pas incompatible avec le rapport 0,5 : 1 : 0,5 obtenu avec les spectres K ordinaires (C3). On n'observe aucune autre raie entre 69,6 KeV (disc. K de W) et 110 KeV (disc. K de Th) ayant une intensité comparable à celles des raies K de Pb.

Nous avons déterminé l'intensité des rayonnements L et K du plomb par les numérations faites avec un compteur à xénon dont le rendement est égal respectivement pour les deux rayonnements à 0,60 et 0,070. L'intensité du rayonnement de 800 KeV a été déterminée avec un compteur cylindrique en magnésium de 0,1 mm. entouré par une feuille de plomb de 344 mg. : cm² et dont le rendement peut être estimé égal à $(7,7 \pm 0,5)\ 10^{-3}$ (R11). Nous avons rassemblé dans le

tableau III nos résultats et ceux des autres auteurs sur les nombres de photons par désintégration pour les divers rayonnements. On voit que l'accord est satisfaisant.

TABLEAU III

Nombre de photons par désintégration des divers rayonnements émis par le RaF.

Référence	Rayonnement L de Pb	Rayonnement K de Pb	Rayonnement γ de 800 KeV
Riou	$(2,6 \pm 0,5).10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,5).10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2).10^{-5}$
S10 et Zo.		$< 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,4).10^{-5}$
C10.	4.10^{-4}		
G5		$(1,5 \pm 0,5)\ 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0,14).10^{-5}$

3. Origine des rayonnements K et L du plomb. — Les sources que nous avons utilisées, ainsi que celles de Grace et al. contenaient trop peu de RaD (le rapport d'activité étant de 10^{-7} au plus) pour que les photons et électrons du RaD + E aient pu perturber nos mesures. Il n'y a donc que trois origines possibles aux rayonnements K et L de Pb : la conversion interne, l'excitation par les rayons α d'atomes de plomb présents initialement dans la source, l'excitation des atomes de plomb au moment de la désintégration par un phénomène directement lié à celle-ci.

1° *Excitation par conversion interne d'une raie* γ : nous avons vu que la raie γ de 800 KeV est la seule raie observée entre 20 et 4 000 KeV. Toutefois il pourrait exister une autre raie capable d'exciter la couche L mais non la couche K et qui serait trop convertie pour être observable. Ceci est peu probable et en tout cas ne permet pas d'expliquer l'intensité du rayonnement L.

En effet, soit E l'énergie de cette raie hypothétique, comprise entre 17 et 93 KeV : le niveau nucléaire correspondant aura une énergie 800 + E KeV ou E. Dans le premier cas ce niveau ne peut être excité que par la désintégration α, sa probabilité d'excitation est inférieure à celle du niveau 800 KeV, égale d'après les résultats expérimentaux à $1,6.10^{-5}$, le nombre de photons L par rayon α serait au plus égal

à $W_L \times 1{,}6.10^{-5} = 6.10^{-6}$, ce qui est négligeable devant l'intensité observée. Dans le deuxième cas, si le niveau E, sans être excité par la désintégration α, est excité à la suite de l'émission de la raie γ de 800 KeV, le nombre de photons L par rayon α serait également inférieur à 6.10^{-6}.

Signalons à ce propos que nous avons étudié les coïncidences entre photons L, détectés par compteur à xénon. et photons γ de 800 KeV détectés par compteur à paroi de plomb, en utilisant un amplificateur à coïncidences construit par le Commissariat à l'Energie Atomique et ayant un temps de résolution de $3{,}9.10^{-7}$ s. Nous avons observé un nombre de coïncidences vraies égal à $(-5 \pm 4)\ 10^{-3}\ mn^{-1}$ alors que si les photons étaient émis en cascade avec une période inférieure au temps de résolution, le nombre de coïncidences aurait dû être de $(7 \pm 1)\ 10^{-3}\ mn^{-1}$.

Enfin le niveau hypothétique d'énergie E a une trop faible probabilité d'excitation pour qu'on puisse supposer qu'il est excité directement par la désintégration α : en effet, d'après Zajac et al., les photons L sont émis en un temps inférieur à 10^{-1} s. après les rayons α ; la période de la transition γ entre le niveau E et le niveau fondamental doit donc être inférieure à 10^{-1} s., ce qui signifie que la différence des moments angulaires entre ces niveaux est inférieure à 3 ; la formule de Gamow indique alors que la probabilité d'excitation est supérieure à 5 o/o. Or, l'intensité du rayonnement L montre que cette probabilité est au plus de 10^{-3}.

Il semble donc que la raie γ de 800 KeV soit la seule émise au cours de la désintégration. En tout cas, l'existence d'une autre raie γ qui aurait pu échapper à l'observation ne pourrait modifier nos conclusions sur l'origine des photons K et L.

Si on admet que le rayonnement de 800 KeV est un rayonnement E(2), le nombre par désintégration de photons K dus à la conversion interne est égal à :

$$n_{K_{ci}} = n_\gamma \alpha_K W_K = (1{,}6 \pm 0{,}2)\ 10^{-5} \times 9.10^{-3} \times 0{,}95 = (1{,}3 \pm 0{,}2)\ 10^{-7}$$

où $\alpha_K = 9.10^{-3}$ est le coefficient de conversion interne dans la couche K pour un rayonnement E(2) (R6) et $W_K = 0{,}95$ le rendement de fluorescence dans la couche K (C3). De même le nombre par désintégration de photons L dus à la conversion est égal à :

$$n_{L_{ci}} = n_\gamma \alpha_K W_L\left(1 + \frac{L}{K}\right) = (7{,}3 \pm 0{,}9)\ 10^{-8}$$

en utilisant le rapport $\frac{L}{K} = \frac{1}{3{,}7}$ déterminé par Alburger et Friedlander. La conversion interne n'explique donc qu'une très faible partie du rayonnement K (8 o/o) et du rayonnement L (0,03 o/o) observés.

2° *Excitation par les rayons α d'atomes de plomb présents initialement dans la source :* M. Conte a dosé par la méthode colorimétrique le plomb que pouvait contenir la deuxième source de polonium que nous avons utilisée ; il a montré ainsi que cette source contenait moins d'un microgramme de plomb. Cette quantité est absolument insuffisante pour expliquer l'émission des rayonnements K et L par l'excitation d'atomes de plomb présents initialement dans la source.

En effet, Bothe et Franz (B11), I. Curie et F. Joliot (C10) ont déterminé le nombre n_K de photons K émis par rayon α du polonium complètement absorbé dans des éléments de numéro atomique Z compris entre 12 et 34. Leurs résultats et le nôtre pour $Z = 47$ (2.10^{-5} photons K de l'argent par rayon α absorbé) permettent d'établir la formule empirique suivante :

$$\log_{10} \frac{n_K}{W_K} = 1,50 - 0,13Z = 1,50 - 1,17\sqrt{E_K}$$

où W_K est le rendement de fluorescence dans la couche K et E_K son énergie de liaison. Les résultats des mêmes auteurs pour $Z < 83$ permettent d'établir une formule analogue concernant les photons L :

$$\log_{10} \frac{n_L}{W_L} = 1,80 - 0,051Z.$$

En admettant que le microgramme de plomb est réparti uniformément dans la source et que le nombre de photons produits par unité de longueur sur une trajectoire α varie proportionnellement au carré du parcours restant (Bothe et Franz), le calcul montre que notre source devrait émettre par ce processus 5.10^{-13} photons K et 2.10^{-7} photons L de Pb, ce qui est absolument négligeable devant les intensités observées. Cette même source contenant deux microgrammes de polonium, les intensités des raies K et L de Po sont également négligeables.

3° *Nous devons donc admettre que la majeure partie des rayonnements* K *et* L *du plomb sont dus à l'excitation des atomes qui viennent de subir la désintégration α, par un phénomène directement lié à celle-ci, autre que la conversion interne.*

D'après nos résultats, la probabilité d'excitation de la couche K suivant ce processus est égal à :

$$p_K = \frac{n_K - n_{K_{ci}}}{W_K} = \frac{(1,5 \pm 0,5)\ 10^{-6}}{0,95} = (1,6 \pm 0,5)\ 10^{-6}$$

et la probabilité d'excitation de la couche L est :

$$p_L = \frac{n_L - n_{L_{ci}}}{W_L} - n_{K \to L} \simeq \frac{n_L}{W_L} = \frac{(2,6 \pm 0,5)\ 10^{-4}}{0,40} = (6,5 \pm 1,3)\ 10^{-4}$$

où $n_{K \to L}$ est le nombre d'excitations de la couche L due aux désexcitations de la couche K.

Rubinson et Bernstein (R12) étaient arrivés à la même conclusion pour l'origine du rayonnement L. Les résultats récents de Barber et Helm (B2) qui ont observé $(2{,}00 \pm 0{,}38)\ 10^{-6}$ photons K/α (¹) conduisent à une probabilité $p_K = 2{,}1 . 10^{-6}$. D'autre part, les résultats plus anciens d'I. Curie et F. Joliot (C10) conduisent à des probabilités d'excitation des couches L et M :

$$p_L = 10^{-3} \qquad \text{et} \qquad p_M = 2{,}5 . 10^{-2}.$$

Deux phénomènes pourraient expliquer l'excitation du cortège électronique lors de l'émission α :

1° L'ionisation interne provoquée par le passage de la particule dans le cortège de l'atome qui vient de subir la désintégration, phénomène dont la probabilité a été calculée par Migdal (M5) et Levinger (L10) (²).

2° L'auto-ionisation provoquée par le réarrangement du cortège à la suite de la diminution de charge du noyau.

Ces phénomènes d'ionisation, outre l'émission de raies X, doivent se manifester :

1° par l'émission d'électrons, ce qui pourrait expliquer l'observation par Grace et al. (G5) d'électrons énergiques d'intensité $(1{,}2 \pm 0{,}3)\ 10^{-6}/\alpha$, électrons que ces auteurs assimilaient aux électrons de conversion de la raie γ de 800 KeV alors que l'intensité de ceux-ci devrait être nettement plus faible — $1{,}7 . 10^{-7}/\alpha$;

2° par une déformation des raies α avec apparition d'une bande du côté des basses énergies, comportant des discontinuités aux énergies $E - W_i$ ou W_i d'énergie de liaison d'une couche du cortège. L'observation de ce phénomène paraît difficile si on considère les limitations actuelles de la spectrographie magnétique α.

4. Retour sur le schéma de désintégration. — Les expériences de de Benedetti et Minton ont établi que le rayonnement γ de 800 KeV est un rayonnement quadripolaire électrique ; ce rayonnement γ paraît être le seul émis au cours de la désintégration. On doit alors admettre que le niveau excité de 800 KeV du noyau $^{206}_{82}$Pb a un moment angulaire égal à 2 et même parité que le niveau fondamental, ce qui est en conformité avec la règle pour le premier niveau excité des noyaux pairs-pairs. On est en effet tenté d'assimiler le niveau de 800 KeV au premier niveau excité, puisqu'il est probable qu'aucun

(¹) Ces auteurs donnent en réalité $p_K = (1{,}4 \pm 0{,}35)\ 10^{-6}$ mais ils ont surestimé la contribution de la conversion interne.

(²) Barber et Helm (B2) signalent que l'accord est satisfaisant avec les résultats de Migdal sur p_K.

autre niveau n'est excité lors de la désintégration α et que celle-ci favorise les niveaux de plus faible énergie. Les nombreuses raies observées par Alburger et Friedlander (A6) lors de la désintégration $^{206}_{83}Bi \xrightarrow{C.K} ^{206}_{82}Pb$ seraient dues à des transitions entre niveaux d'énergie d'excitation supérieure à 800 KeV.

D'après les résultats expérimentaux la probabilité d'excitation par la désintégration α du niveau de 800 KeV est égale à :

$$N_\gamma(1 + \alpha_K + \alpha_L + \dots) \simeq N_\gamma = (1,6 \pm 0,2)\,10^{-5}.$$

La formule de Gamow conduit à une valeur nettement inférieure : $7,2 \cdot 10^{-6}$ pour $j = 2$.

IV. — Désintégration $^{231}_{91}Pa \rightarrow ^{227}_{89}Ac$ ($3,4 \cdot 10^4 a$).

1. Rappel des travaux antérieurs. — L. Meitner (M3) a étudié dès 1928 le spectre magnétique des électrons émis par le protactinium 231 : elle observait de nombreuses raies électroniques permettant de conclure à l'existence d'au moins trois raies γ de 94,9, 294 et 323 KeV (voir Ro) et peut-être aussi de deux autres raies moins intenses de 352 et 364,6 KeV. E. Haggstrom (H1) a repris l'étude par spectrographie magnétique et retrouvé les mêmes résultats ; en plus ses clichés indiquent l'existence de raies intenses vers 50 KeV, que l'auteur ne signalait pas.

J. Teillac (T4 et T5) a étudié récemment les électrons par la méthode de Wilson et il observe trois groupes de 24, 36 et 46 KeV qu'il interprète comme les raies de conversion de raies γ de 41 et 66 KeV. Plus récemment, Falk-Vairant (communication privée) vient de reprendre l'étude des électrons de conversion de faible énergie : par spectrographie magnétique, il conclut à l'existence de trois raies γ d'énergie 37,6, 63,5 et 98 KeV environ, et peut-être d'une raie à 57,4 KeV.

D'autre part, Studier (cité dans S8) a observé par absorption dans le plomb un rayonnement γ de 308 KeV. Scharff-Goldhaber et MacKnown (S7) ont isolé par compteur proportionnel et écrans sélectifs une raie γ de 27 KeV.

Enfin, l'étude de la structure fine α faite par Rosenblum, Cotton et Bouissières (R10 et C11) montre bien la complexité de la désintégration Pa → Ac. Ces auteurs observent les six raies suivantes :

Diff. d'énergie en KeV . . .	0	40	107	209	329	391
Avec la raie fondamentale.	(5 042 KeV)					
Int. rel. (o/o)	11	47	25	3	11	1 à 3

2. Etude des rayonnements γ et X. — Pour mieux connaître la désintégration Pa → Ac qui se révèle comme assez complexe, il est néces-

saire d'avoir des données directes sur les rayonnements électromagnétiques émis. Nous avons cherché (R4) à étudier par absorption simple et sélective l'ensemble du spectre γ et X et en particulier à déterminer les intensités absolues des diverses raies γ. Nous avons utilisé comme détecteurs soit un compteur en bout à xénon surtout sensible aux rayonnements de faible énergie, soit un compteur cylindrique en magnésium de 0,1 mm. entouré d'une feuille de plomb de 180 mg./cm², pour les rayonnements énergiques. Le rayonnement β est éliminé par un champ magnétique de 1 700 gauss, ou par des écrans.

Nous avons disposé de deux sources, l'une contenant 0,42 mg. de Pa, l'autre 2,1 mg., soit respectivement de 0,019 et 0,098 mc. Ces sources, préparées par G. Bouissières, étaient constituées d'oxyde de protactinium presque pur, soigneusement privé des dérivés radioactifs, si bien que pendant la durée de notre étude, un mois environ, les rayonnements γ émis étaient seulement ceux de 231 Pa. La méthode de purification, très laborieuse, a été exposée récemment par Bouissières et Haissinsky (B12).

Les courbes d'absorption dans le cuivre et le plomb obtenues avec ces deux sources permettent de séparer les composantes suivantes :

Coef. d'abs. en cm²/g.	Pb	0,375	4,8	—	—
	Cu	0,11	0,75	14,4	72
Energie en KeV	. . . .	300 ± 10	100 ± 10	27	15

Pour préciser l'énergie des raies au-dessous de 110 KeV, nous avons employé la méthode d'absorption sélective. L'étude avec des écrans de 350 mg. : cm² composés des éléments 92, 90, 83, 82, 81 et 80 permet d'isoler deux groupes d'énergie comprise entre les discontinuités K de 90 et 83, 82 et 81 soit 100 ± 9,5 KeV et 86,8 ± 1,2 KeV. Le premier groupe peut comprendre, d'une part, la raie γ de 94,9 KeV indiquée par Meitner, d'autre part, les raies $K\alpha_1$ (91 KeV), $K\beta_3$ (102 KeV), $K\beta_1$ (103 KeV) et $K\beta_2$ (106 KeV) de l'actinium, élément formé par la désintégration ; le deuxième groupe correspondrait à la raie $K\alpha_2$ (88 KeV) ; ces raies K doivent être excitées par la conversion interne des raies γ d'énergie supérieure à la discontinuité K de l'actinium (107 KeV).

Nous avons cherché à mettre en évidence les raies de 37,6 et 63,5 KeV suggérées par l'étude des électrons de conversion. Ces raies n'apparaissent pas sans doute parce que leur intensité est trop faible. L'étude avec les éléments 42 à 56 (écrans de 70 mg. : cm²) ne laisse apparaître qu'une raie intense entre les discontinuités K des éléments 48 et 50, raie qui avait été mieux isolée par Scharff-Goldhaber et Mac Known avec les éléments 48 et 49 (27,3 ± 0,6 KeV).

Enfin pour analyser le rayonnement de 15 KeV nous avons étudié l'absorption dans les éléments 29 à 40 (écrans de 7 à 15 mg. : cm²), ce qui a permis d'observer des raies se plaçant entre les disconti-

nuités K des éléments 33 et 34 d'une part, 34 et 38 d'autre part, soit en énergie 12,27 ± 0,42 KeV et 14,45 ± 1,75 KeV. Le premier groupe peut être constitué par les raies Lα de l'actinium, le deuxième par les raies Lβ, ces raies étant émises à la suite de l'excitation de la couche L par conversion interne. Mais l'examen du schéma de désintégration conduit à prévoir l'existence d'une raie γ de 13 ou 15 KeV qui peut se placer dans l'un ou l'autre groupe.

En tenant compte comme dans les autres études de l'intensité des sources, du rendement des compteurs, de l'angle solide et de l'absorption des rayonnements dans la matière, on peut déterminer pour chaque rayonnement le nombre de photons émis par désintégration. Le tableau IV indique les résultats obtenus :

TABLEAU IV

Nombre de photons par 100 dés. des rayonnements γ et X émis par 231 Pa.

Rayonnement .	300 KeV	100 KeV	27 KeV	15 KeV
Intensité	4 ± 1	2,5 ± 0,5	9 ± 2	36 ± 5

Nous avons vu que les deux composantes de 100 KeV et de 15 KeV sont complexes ; les résultats de l'absorption sélective permettent de fixer le rapport des intensités des groupes séparés. En tenant compte de la variation de rendement du compteur, on obtient :

$$14{,}45 \pm 1{,}75 \text{ KeV} : 12{,}27 \pm 0{,}42 \text{ KeV} = 1{,}2 \pm 0{,}4$$
$$100 \pm 10 \text{ KeV} : 87{,}0 \pm 1{,}2 \text{ KeV} = 2{,}5 \pm 0{,}8.$$

3. Discussion. — En comparant l'énergie des raies α et γ, E. Cotton (C11) a proposé le schéma représenté par la figure 8 pour schéma des niveaux du noyau $^{227}_{89}$Ac formé par la désintégration de $^{231}_{91}$Pa.

La comparaison entre les intensités des divers rayonnements est rendue difficile par le fait que des raies γ peuvent être mélangées aux rayonnements K et L et par le manque de données sur les intensités absolues des différentes raies électroniques. On peut arriver à certaines conclusions en tenant compte de l'égalité qui doit exister entre la probabilité d'excitation d'un niveau, et la somme des nombres par désintégration de photons et d'électrons émis au cours des transitions à partir de ce niveau. En utilisant les divers résultats expérimentaux,

on obtient les résultats suivants concernant les valeurs des coefficients de conversion interne.

Ray. (KeV).	351	323	294	95	66	40	27
Coef. c. i. . .	$\alpha_K \geqslant 1$	$\alpha_K \geqslant 0{,}3$	$\alpha_K \geqslant 0{,}4$	$\alpha_L \geqslant 4$	$\alpha_L \geqslant 6$	$\alpha_L \geqslant 24$	$\alpha_L < 4$

Ces résultats ainsi que ceux de Prohaska (P7) sur les coïncidences α-γ et α-électrons de conversion montrent que les rayonnements de 323 et 294 KeV sont des rayonnements de faible polarité [M(1) ou M(1) + E(2)] et que le rayonnement de 95 KeV est sans doute un rayonnement E(2).

Il est certain d'autre part que le rayonnement de 27 KeV est anormalement peu converti : les valeurs théoriques de α_L étant 2, $> 10^3$ et 10^2 pour des rayonnements E(1), E(2) et M(1) la probabilité de la transition de 27 KeV $(9 \pm 2)(1 + \alpha)$ o/o est respectivement 0,27 o/o, 9 000 o/o et 900 o/o, ce qui écarte la possibilité des rayonnements E(2) et M(1) et des rayonnements de polarité supérieure. Le rayonnement γ de 27 KeV serait donc soit un dipôle électrique (contrairement aux règles du chapitre premier), soit un rayonnement avec conversion interne anormalement faible.

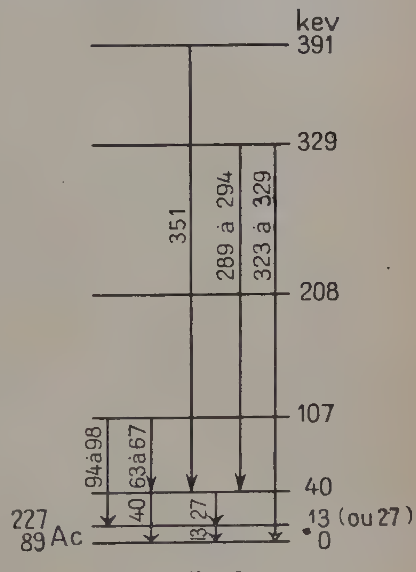


Fig. 8.

Pour terminer soulignons une autre difficulté que soulève la désintégration Pa → Ac. Schuler et Gollnow (S11) ont montré que le moment angulaire des ^{231}Pa dans son état fondamental est égal à 3/2 ; Tomkins, Fred et Meggers (T6) viennent de montrer que le moment angulaire de ^{227}Ac dans son état fondamental est lui aussi égal à 3/2. D'après la théorie de Gamow, la transition α entre les niveaux fondamentaux, qui a la plus grande énergie et pour laquelle $j = 0$, devrait être la plus probable. Or, d'après les mesures de structure fine, cette transition est la moins probable de toutes, 4 fois moins probable en particulier que la transition qui conduit vers le niveau excité de 40 KeV. Nous avons vu au chapitre premier que même si on tient compte des nombres magiques la probabilité d'émission de $^{231}_{91}$Pa est

très inférieure à celle des autres nuclides [1]. Il faudrait introduire un facteur de réduction de l'ordre de 10^3, facteur qui correspondrait à une interdiction nucléaire : si on admet que ce facteur varie suivant le niveau formé, on pourrait expliquer l'anomalie. Une comparaison plus qualitative exige une meilleure connaissance théorique de la structure du noyau.

La désintégration Pa → Ac est donc relativement complexe et soulève des problèmes qui pour être résolus exigent de nouvelles études expérimentales (détermination des intensités absolues des électrons de conversion et de certaines raies γ, coïncidences retardées ou non entre rayons α, photons et électrons, etc.).

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES RAYONNEMENTS γ ET X ACCOMPAGNANT QUELQUES DÉSINTÉGRATIONS β

L'étude des filiations dans les trois familles radioactives naturelles a conduit depuis longtemps à admettre que les trois désintégrations :

$$^{28}_{88}\mathrm{MTh}_1 \rightarrow {}^{228}_{89}\mathrm{MTh}_2\ (6{,}7a) \quad {}^{227}_{89}\mathrm{Ac} \rightarrow {}^{227}_{90}\mathrm{RAc}\ (21a) \quad {}^{210}_{82}\mathrm{RaD} \rightarrow {}^{210}_{83}\mathrm{RaE}\ (22a)$$

devaient être des désintégrations β^-. De nombreuses expériences ont été faites pour tenter de mettre en évidence ces spectres β : c'est ainsi que Lee et Libby (L3), utilisant un compteur placé dans un champ magnétique, fixaient comme énergie maximum aux spectres β du RaD et de MTh_1 respectivement 25,5 et 53 KeV. Mais les expériences plus récentes ont montré que les électrons observés étaient des électrons de conversion. Le spectre β du RaD, finalement mis en évidence, a une énergie maximum de 18 KeV, mais il semble bien qu'à l'heure actuelle les électrons des spectres β du MsTh_1 et de l'Ac n'aient pas été observés. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier les spectres γ et X émis au cours de ces désintégrations, ainsi que le spectre des électrons de conversion, pour tenter de préciser la nature de ces désintégrations.

[1] Ceci si on fait le calcul avec les données sur la raie α fondamentale : par contre, le calcul fait avec les données sur la raie conduisant au niveau excité de 329 KeV permet d'obtenir une probabilité du même ordre de grandeur que celles des autres nuclides (C11).

I. — Désintégration $MTh_1 \rightarrow MTh_2$.

Nous avons étudié en collaboration avec M. Lecoin et Mlle M. Perey (L4) les rayonnements γ et X émis par le MTh_1. Etant donnés la rapidité de la croissance de MTh_2 dans MTh_1 et le grand nombre de photons émis par MTh_2 nous avons dû étudier au préalable les rayonnements γ et X émis par le MTh_2, spécialement dans la région des basses énergies.

L'étude à la chambre de Wilson du rayonnement électronique du MTh_1 et du MTh_2 faite par M. Lecoin, Mlle Perey et J. Teillac (L5) avait montré que le MTh_1 émet un spectre mou présentant des maxima à 3 KeV, 7 KeV et peut-être 12 KeV, ce qui indiquerait l'existence de plusieurs raies provenant de la conversion interne de raies γ de 20 à 30 KeV. Quant au MTh_2, il émet en plus du spectre β nucléaire, un spectre électronique mou très intense qui doit provenir de la conversion interne très élevée de plusieurs raies γ.

On sait depuis longtemps que le spectre γ du MTh_2 est complexe : Black (B5 et R0) a étudié par spectrographie magnétique le spectre électronique et en a conclu à l'existence de raies γ de 57,8, 79.5, 129,1, 183,8, 249,7, 318, 338, 462, 914 et 969 KeV. Pour préciser l'origine des électrons du MTh_1 et du MTh_2, nous avons étudié les rayonnements γ et X avec deux compteurs G.-M. permettant de mesurer simultanément deux zones d'énergies différentes, un des compteurs, compteur en bout à xénon, sensible aux photons peu énergiques, l'autre, compteur cylindrique de magnésium (0,1 mm.) entouré d'une feuille de plomb de 535 mg./cm², sensible aux rayonnements γ énergiques. Les deux compteurs sont placés de part et d'autre de la source et protégés par des canaliseurs en plomb. La préparation des sources a été exposée dans L4.

1. Etude des rayonnements γ et X du $MsTh_2$. — Les courbes d'absorption dans le cuivre obtenues avec une source de 80 mc et le compteur à xénon permettent de distinguer deux composantes de coefficient d'absorption 0,08 cm²/g. (460 KeV) et de 64,5 cm²/g. (15,5 KeV). La première composante a une énergie qui correspond assez bien à l'énergie moyenne des raies énergiques de 300 à 900 KeV observées par spectrographie magnétique. L'analyse par absorption sélective montre que la deuxième composante est constituée essentiellement par les raies L de Th, raies provenant de l'excitation par conversion interne. L'intensité que nous avons obtenue ($0{,}30 \pm 0{,}06$ photons par désintégration) et l'intensité des électrons mous observés à la chambre de Wilson (L5) sont en faveur de cette hypothèse.

Quant à la composante énergique, les mesures avec le compteur

en bout et le compteur à paroi de plomb indiquent que le nombre de photons est voisin de deux par désintégration.

2. **Etude des rayonnements γ et X du $MsTh_1$.** — Il s'écoule une dizaine de minutes entre la séparation de MTh_2 et le début des mesures; d'autre part le MTh_2 croît rapidement avec la période de 6,13 h. et son rayonnement très intense, comme nous venons de le voir, devient prépondérant. Pour observer la part du rayonnement qui revient au MTh_1 nous avons donc dû suivre pour chaque écran l'évolution au cours du temps du nombre N d'impulsions par minute dans les compteurs : si le rayonnement de MTh_1 produit un nombre N_1 et celui de MTh_2 un nombre N_2 quand l'équilibre est établi, on aura :

$$N = N_1 + N_2(1 - e^{-\lambda_2 t}) = N_1 + N_2\lambda_2 t$$

si $t < 30$ minutes, t étant le temps écoulé depuis la séparation et λ_2 la constante radioactive de MTh_2. Les courbes d'évolution pour les différents écrans sont donc des droites dont l'ordonnée à l'origine donne N_1. Les différentes valeurs de N_1 obtenues en utilisant le compteur à xénon avec une source de 0,18 mc et divers écrans de cuivre permettent d'attribuer à MTh_1 une composante de coefficient d'absorption 71 cm^2/g. (15 KeV). En utilisant des écrans sélectifs on voit que la majeure partie de cette composante est due au rayonnement L de l'actinium ou du thorium. Comme le MTh_1 se désintègre en $MTh_2(Ac)$ il est vraisemblable qu'il s'agit des raies L de Ac. Les mesures faites avec deux sources d'intensité connue montrent que l'intensité de ce rayonnement est $(4 \pm 1,5)\ 10^{-2}$ photons par désintégration.

Par ailleurs, les courbes obtenues en filtrant le rayonnement par divers écrans de plomb et en le détectant par le compteur à paroi de plomb sont des droites passant toutes par l'origine ce qui montre que le MTh_1 n'émet pas de rayonnement γ pénétrant avec une intensité notable ($<$ 1 photon par 100 dés.) et que la séparation laisse moins de 0,2 o/o de MTh_2 dans MTh_1.

L'étude à la chambre de Wilson (L5) conduit à penser qu'il y a émission d'électrons de conversion : le rayonnement L mis en évidence serait donc dû au réarrangement du cortège. En tenant compte du rendement de fluorescence dans la couche L, égal à $0,40 \pm 0,04$ (voir R5), l'intensité des électrons L devrait être :

$$\frac{(4 \pm 1,5)\ 10^{-2}}{0,40 \pm 0,04} = (10 \pm 4)\ 10^{-2}.$$

On observe 15.10^{-2} à la chambre de Wilson ; l'écart peut s'expliquer par l'existence d'électrons de conversion dans la couche M et d'électrons Auger.

Nous avons cherché à isoler la raie (ou les raies) γ dont on observe la conversion, dont l'énergie doit être voisine de 30 KeV d'après celle des électrons de conversion. Les essais avec différents écrans sélectifs n'ont donné aucun résultat concluant, sans doute à cause de la trop faible intensité de la raie γ, intensité qui peut être très inférieure à 10^{-2} ph./dés. d'après la valeur $\alpha_L = 80$ pour un rayonnement M(1). Malgré la non-observation de rayonnement γ, les mesures sur les électrons et les photons conduisent à penser qu'il y a dans la transmutation $MTh_1 \rightarrow MTh_2$ formation d'un état excité de 30 KeV environ avec une probabilité de l'ordre de 15 o/o. Mais on devrait alors observer un spectre β d'énergie maximum d'au moins 30 KeV, dans 85 o/o des désintégrations ; en fait ceci est exclu par les expériences à la chambre de Wilson.

II. — **Désintégrations** Ac → RAc **et** AcK → AcX.

Nous avons étudié en collaboration avec M. Lecoin, Mlle M. Perey et J. Teillac (L6) les rayonnements électroniques γ et X émis au cours des désintégrations de l'actinium et l'actinium K :

$^{227}_{89}Ac$ (21,7a) $\xrightarrow{\beta}$ ^{90}RAc (18,6j) $\xrightarrow{\alpha}$ $^{223}_{88}AcX$.

$^{227}_{89}Ac$ $\xrightarrow{\alpha\ (1\ 0/0)}$ $^{223}_{87}AcK$ (21m) $\xrightarrow{\beta}$ $^{223}_{88}AcX$.

Une étude antérieure, faite à la chambre de Wilson par M. Lecoin et Mlle Perey (L7), avait montré que lors de la désintégration Ac → RAc des électrons de 10 à 20 KeV sont émis avec une intensité de 8 électrons par 100 désintégrations. L'étude des rayonnements γ et X faite ensuite par M. Lecoin, Mlle M. Perey et Tsien San-Tsiang (L8) avec une chambre d'ionisation avait mis en évidence un rayonnement de 37 KeV de faible intensité (0,27 photons par 100 desintégrations) et un rayonnement L ou γ de 15 KeV très intense (37 photons par 100 désintégrations).

Il s'avérait difficile d'établir avec ces résultats un schéma de désintégration satisfaisant pour l'actinium. Aussi nous avons repris l'étude de ces rayonnements en bénéficiant d'une part de nouvelles techniques de préparation de sources d'Ac beaucoup plus concentrées (voir L6) et d'autre part la plus grande sensibilité des compteurs G.-M. par rapport aux chambres d'ionisation. Le dispositif expérimental était le même que celui utilisé dans l'étude sur MTh_1 et MTh_2.

Les mesures d'absorption dans Cu et Pb, durant 1 heure environ et faites 3 heures après la purification (de façon à réduire au maximum la concentration de AcX + dérivés) sur des sources Ac + AcK

de 0,5 à 4 mc, ont permis de séparer quatre composantes de 240, 60, 35 et 14,3 KeV. Par absorption sélective nous avons pu séparer deux raies γ, celle de $36,8 \pm 0,7$ KeV déjà isolée (L8) et une raie nouvelle de $48,6 \pm 1,6$ KeV. Quant au rayonnement de 14,3 KeV il est composé essentiellement des raies L du thorium.

Par ailleurs nous avons pu étudier les rayonnements γ et X de l'AcK, malgré sa courte période (21 mn.), en préparant une dizaine de sources. Les courbes d'absorption dans Cu et Pb permettent de séparer trois composantes de 330, 50 et 14,5 KeV. L'analyse par absorption sélective montre que l'on doit attribuer à AcK la raie de 48,6 KeV isolée sur Ac + AcK et un spectre L, vraisemblablement celui du radium (le spectre L de Th observé avec Ac + AcK doit être attribué à Ac). La composante de 330 KeV avait été précédemment observée (voir P2).

L'étude de l'évolution avec le temps de l'activité γ d'une source Ac + AcK montre que tous les rayonnements isolés sont attribuables à Ac + AcK et non aux dérivés. Il reste cependant un doute sur la composante de 300 KeV dont il est possible qu'une partie puisse être attribuée à Ac ; son intensité montre qu'on peut l'attribuer à la désintégration α Ac $\rightarrow$ AcK.

Les résultats sur les intensités absolues des divers rayonnements en nombre de photons par 100 dés. sont reportés sur le tableau I :

Discussion. — En ce qui concerne l'AcK la très grande intensité

Tableau I

Ac	Raies L 5 ± 1	γ 37 KeV 0,22 ± 0,04	γ 300 KeV (?) 0,2
AcK	Raies L 25 ± 7	γ 48 KeV 27 ± 5	γ 330 KeV 6 ± 3

des rayonnements γ confirme l'examen fait à la chambre de Wilson (B3) montrant que le spectre β ($E_{max} = 1,2 \pm 0,1$ MeV) est complexe ; si on tient compte du rayonnement L on voit que le niveau de 49 KeV a une probabilité d'excitation voisine de 1.

En ce qui concerne l'actinium, il est possible d'expliquer la majeure partie du rayonnement L et du rayonnement électronique mis en évidence à la chambre de Wilson (L6), par la conversion interne du rayonnement γ de 37 KeV. L'intensité des photons L, conduisant à 12 ± 3 électrons L par 100 dés., et l'intensité des électrons directement observée sont en bon accord. D'après nos résultats le coefficient de conversion interne dans la couche L est égal à

60 ± 15 ce qui correspond à un dipôle magnétique (valeur théorique 80) ; d'autre part la probabilité d'excitation du niveau nucléaire de 15 KeV doit être voisine de 15 o/o. Ce niveau est donc excité lors de la désintégration $Ac \xrightarrow{\beta} RAc$, la désintégration $Ac \xrightarrow{\alpha} AcK$ ne se produisant que dans 1,1 o/o des cas. Dans 85 o/o des désintégrations β on devrait donc observer un spectre β d'énergie maximum 37 KeV au moins. Comme dans le cas de la désintégration $MTh_1 \rightarrow MTh_2$, ce spectre n'a pas été observé.

III. — Discussion sur les désintégrations $MTh_1 \rightarrow MTh_2$ et $Ac \rightarrow RAc$. Comparaison avec la désintégration $RaD \rightarrow RaE$.

Malgré sa complexité, la désintégration $RaD \rightarrow RaE$ commence à être bien connue. Un grand nombre de travaux ont été faits sur les rayons γ (T1, T2, S1, voir aussi F8) et sur les électrons de conversion (C1), montrant l'émission des raies γ suivantes : 46,7, 43, 37, 32, 23,3 et 7,3 KeV, en outre le RaD émet le rayonnement L du plomb (T1, F2 et F3).

En étudiant les électrons à la chambre de Wilson, Richardson et Leigh Smith (R13) avaient montré que le RaD émet un spectre β d'énergie maximum 16 KeV, moins de 3 o/o d'électrons du spectre ayant une énergie supérieure à 13 KeV et environ 57 o/o une énergie inférieure à 4 KeV. Sans doute à cause de leur incertitude ces résultats étaient tombés dans l'oubli, mais tout récemment Bannerman et Curran (B13) ont étudié par compteurs à scintillation les coïncidences entre les rayons β et les rayons γ de 46,7 KeV et montré que le spectre β avait une énergie maximum de 18 ± 2 KeV et sans doute une forme de transition permise. Insch, Balfour et Cuvran (I0) confirmaient ces résultats en montrant avec un compteur proportionnel que l'énergie de la désintégration est 64,5 ± 2,5 KeV et l'énergie de la transition β 18 ± 2,5 KeV, le spectre ayant une forme permise ; ils observaient en outre un grand nombre de raies électroniques entre 5 et 25 KeV. Un peu auparavant Falk-Vairant, Teillac et Victor (F10) étudiaient les coïncidences entre électrons et montraient que 90 o/o des électrons du spectre devaient avoir une énergie inférieure à 8 KeV.

Bannerman et Curran ont observé des coïncidences entre photons dans la région 16 à 30 KeV avec un maximum vers 23 KeV [1]. Ils

[1] Nous avons observé également des coïncidences entre photons avec deux compteurs à xénon et un amplificateur à coïncidences dont le temps de résolution est $3 \cdot 10^{-7}$ s., mais nous n'avons pas étudié leur distribution

proposent le schéma de désintégration représenté sur la figure 9. La transition β de 65 KeV entre niveaux fondamentaux n'a pas été observée ; si elle existe elle représente moins de 20 o/o des désintégrations.

Par analogie avec le RaD on est tenté d'établir pour MTh_1 et Ac les schémas représentés sur la figure 9. Mais ces schémas conduisent à admettre que la transition β entre états fondamentaux se fait avec une énergie d'au moins 30 KeV et une probabilité de 85 o/o environ. Or, un tel spectre aurait dû être observé expérimentalement puisque, d'après les calculs de Mme Benoist, 70 o/o des électrons devraient avoir une énergie supérieure à 5 KeV (limite présumée d'observation dans la chambre de Wilson), 20 à 50 o/o une énergie supérieure à 10 KeV.

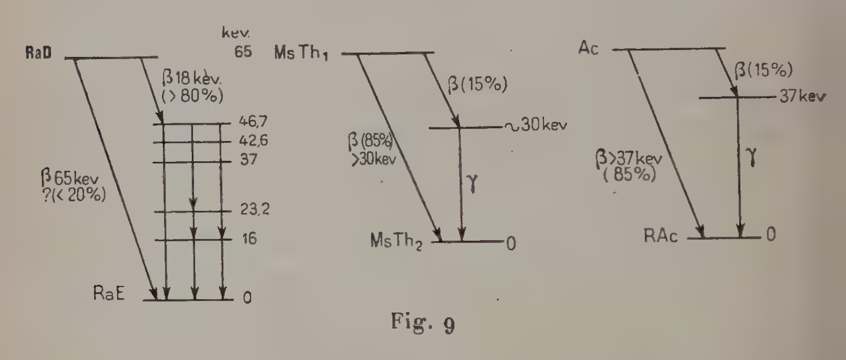


Fig. 9

On ne peut sans doute pas expliquer la non-observation de ces spectres par une déformation inattendue de leur forme : les résultats sur le RaD montrent qu'un spectre d'aussi basse énergie n'a pas une forme extrêmement différente de celle des spectres habituels.

Par contre, il est compréhensible que la partie des spectres β d'Ac et de MTh_1 qui conduit aux niveaux excités ne soit pas observée : Mme Benoist a calculé que dans une transition permise la valeur des périodes ($\sim 10^9$ s.) conduit à une énergie maximum de 4 à 10 KeV. Mais, contrairement au cas du RaD, dans ceux de l'Ac et du MTh_1 ces spectres partiels doivent être peu intenses, 15 o/o au lieu de 80 o/o. La détermination de la proportion de 15 o/o, à la fois par les électrons de conversion et le rayonnement L ne comporte sans doute pas une erreur telle qu'on puisse l'augmenter jusqu'à 60 ou 80 o/o, ce qui serait nécessaire pour expliquer la non-observation des spectres

en fonction de l'énergie. Il faut remarquer dans les travaux de Bannerman et Curran que les coïncidences avec des photons de 16 KeV ne sont pas obligatoirement dues à une raie γ de 16 KeV, il peut y avoir coïncidences entre photons γ et photons du spectre L.

conduisant aux niveaux fondamentaux. On pourrait aussi atteindre une proportion élevée en admettant (L8) qu'à partir des niveaux excités sont émises plusieurs raies γ en cascade, d'énergie insuffisante pour exciter la couche L : mais ces raies devraient être très intenses et notablement converties et il est peu probable que les électrons de conversion aient pu échapper à l'observation [1].

On a pu penser que le phénomène de création *e* (Do; Y2) pourrait expliquer l'absence de ces spectres β : mais les calculs théoriques conduisent à des périodes trop longues, d'autre part, le phénomène de création *e* devrait être prépondérant dans le cas du RaD dont la transition β observée, de 18 KeV, a une énergie inférieure à celles que l'on peut supposer pour Ac et $MsTh_1$, de l'ordre de 30 KeV, et l'on sait que le rapport $\frac{\text{création } e}{\text{émission } \beta}$ croît quand l'énergie de la transition diminue.

Il semble donc difficile d'expliquer actuellement la non-observation des spectres β de l'Ac et du $MsTh_1$: l'étude par compteurs à scintillation des coïncidences entre rayons β et rayons γ ou les mesures par compteur proportionnel, qui ont permis à Curran et ses collaborateurs d'élucider le cas du RaD, apporteraient sans doute des précisions sur ceux de l'Ac et du $MsTh_1$.

CONCLUSION

1° *En ce qui concerne les désintégrations* α Io → Ra, RTh → ThX et RaF → RaG les résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude des rayonnements γ et X et les résultats d'autres auteurs sur la structure fine α, les électrons de conversion et les corrélations angulaires α-γ permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

1) *le premier niveau excité des noyaux pairs-pairs formés par ces désintégrations a un moment angulaire égal à 2 et même parité (paire) que le niveau fondamental.* Bien qu'il puisse subsister une autre interprétation sur la désintégration Io → Ra, la comparaison avec la désintégration RTh → ThX rend très probable celle-ci. Les données expérimentales et théoriques sur la conversion interne des rayonnements γ de 67 et 83 KeV émis au cours de ces deux désintégrations sont tout à fait compatibles avec cette conclusion : la transition γ entre le premier niveau excité et le niveau fondamental se fait par un rayonnement quadripolaire électrique.

[1] Toutefois l'observation à la chambre de Wilson d'un grand nombre de photons de basse énergie fournit une indication, qui reste à vérifier, en faveur de cette hypothèse.

Par contre, les données sur le rapport K/γ dans la désintégration RaF → RaG ne sont pas en bon accord avec l'hypothèse d'un quadripôle électrique qui semble pourtant confirmée par l'étude des corrélations angulaires α-γ. Cette difficulté est levée si on admet que la majeure partie du rayonnement K du plomb n'est pas excitée par la conversion interne mais par l'ionisation du cortège électronique due à la désintégration α ; de même pour le rayonnement L.

La statistique faite par Goldhaber et Sunyar (Go) montre la généralité de la règle fixant au premier état excité des noyaux pairs-pairs un moment angulaire égal à 2 et une parité paire ; sur 28 niveaux actuellement connus, 22 y obéissent, la plupart des exceptions se trouvent dans la région d'isomérie ($30 < Z$ ou $A\text{-}Z < 80$). Horie et ses collaborateurs ont récemment examiné cette règle à la lumière du modèle en couches de M. Mayer montrant que, à la lumière des résultats expérimentaux, l'étude de l'interaction entre ces deux nucléons peut aider à préciser la nature des forces nucléaires : par exemple une interaction répulsive de court parcours explique bien les valeurs que prennent les moments angulaires des différents niveaux mais la forme du potentiel choisie par M. Mayer conduit à un espacement incorrect des niveaux.

2) *La valeur 2 du moment angulaire du premier niveau excité provoque un désaccord entre la théorie de l'émission* α *et les résultats expérimentaux sur la structure fine* α, confirmés par les intensités des raies γ et électroniques. C'est ainsi qu'on peut calculer par la formule de Gamow le rapport d'intensité $\alpha = \frac{\lambda(E - \Delta E)_{j=2}}{\lambda(E)_{j=0}}$ des deux raies α conduisant au premier niveau excité et au niveau fondamental : comme le montre le tableau ci-dessous ce rapport est trop faible d'un facteur 2 environ [les résultats expérimentaux sont ceux de Rosenblum et ses collaborateurs, sauf pour RaF ; signalons que les résultats obtenus sur les premiers niveaux excités formés au cours des désintégrations Ra → Rn, ThX → Tn conduisent à des conclusions analogues].

Désintégration	E (KeV)	ΔE (KeV)	α (Gamow)	α (exp.)
Io → $^{226}_{88}$Ra . .	4 760	67	0,14	0,33
RTh → $^{224}_{88}$ThX .	5 515	83	0,12	0,32
RaF → $^{206}_{82}$RaG .	5 401	800	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

On remarque que le rapport α(exp.)/α(Gamow) varie peu avec E et ΔE : ceci montre que la théorie rend compte avec assez d'exactitude de la variation de α avec l'énergie. Ce serait donc le terme

$\sqrt{z-2}\sqrt{r}[1-0{,}001\, j(j+1)]$, de la formule de Gamow, qui provoquerait le désaccord.

La formule de Bethe conduit à un désaccord du même ordre de grandeur. Preston (PO), suivant qu'il calcule la valeur du rayon des noyaux ^{226}Ra, ^{224}ThX et ^{222}Rn à partir des données sur la transition α vers le niveau fondamental (r_0) ou sur celle vers le premier niveau excité (r_1), obtient des valeurs qui divergent le plus quand $J = 2$, ce qui est précisément la valeur correcte. On est donc tenté d'expliquer le désaccord par une variation du rayon nucléaire quand on passe de l'état fondamental à l'état excité. Mais M. Valadarès a fait remarquer que suivant la formule de Preston $r_0 > r_1$ alors que suivant la formule de Gamow $r_0 < r_1$: une révision de la théorie de l'émission α est donc nécessaire et il est possible qu'on puisse lever la difficulté actuelle sans avoir à admettre une variation du rayon suivant l'excitation du noyau.

2° *La complexité de la désintégration* ^{231}Pa → Ac *ne permet pas d'arriver à des conclusions aussi précises que dans les trois désintégrations précédentes;* on ne peut fixer la polarité que de quelques raies γ seulement ; il faut signaler la conversion anormalement faible de la raie de 27 KeV. Par ailleurs les valeurs actuelles des moments angulaires des noyaux Pa et Ac dans leur état fondamental (3/2) et les données expérimentales sur la structure fine α sont absolument incompatibles dans la théorie de l'émission α. Il serait nécessaire de reprendre la détermination déjà ancienne de la valeur du moment angulaire de Pa.

3° *Nous avons mis en évidence la formation d'un niveau excité de 30 Kev environ au cours de la désintégration* $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$ *et d'un niveau de 38 Kev au cours de la désintégration* Ac → RAc. Ces deux désintégrations, dont on n'a pas observé le spectre β, peuvent être rapprochées de la désintégration RaD → RaE dont on vient d'observer le spectre β, d'énergie maximum 18 KeV, conduisant à un niveau excité de 47 KeV. Mais alors que ce niveau est excité avec une probabilité supérieure à 80 o/o et sans doute égale à 100 o/o, les intensités des rayonnements électroniques, γ et L que nous avons obtenues, montrent que les probabilités de formation des niveaux de $MsTh_2$ et RAc sont comprises toutes deux entre 10 et 20 o/o : dans au moins 80 o/o des désintégrations devrait donc être émis un spectre d'énergie maximum au moins égale à celle du niveau excité (soit 30 ou 37 KeV). On n'a observé ce spectre dans aucune des deux désintégrations.

Ce fait semble assez difficile à expliquer par l'hypothèse de la création électronique, qui doit être un phénomène rare, même aux basses énergies, comme le montre l'observation du spectre β du RaD. D'autre part, les différentes données expérimentales, sans être décisives, sont assez peu en faveur de l'émission de plusieurs raies en cascade à partir des niveaux excités, ce qui aurait pour effet d'augmenter

leur probabilité de formation. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour résoudre les problèmes posés par les désintégrations $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$, $Ac \rightarrow RAc$.

BIBLIOGRAPHIE

A1. R. Arnoult. — *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, 241.
A2. G. Albouy, H. Farraggi, M. Riou et J. Teillac. — *C. R.*, 1949, **229**, 435.
A3. G. Albouy et J. Teillac — *C. R.*, 1951, **232**, 326.
A4. G. Albouy et J. Teillac. — *C. R.*, 1950, **230**, 945.
A5. G. Albouy, P. Falk-Vairant et J. Teillac. — Communication privée.
A6. D. E. Alburger et G. Friedlander. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 523.
B1. H. A. Bethe. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1937, **9**, 69 et 245.
B2. W. C. Barber et R. H. Helm. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 275.
B4. R. Bouchez. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 415.
B5. Black. — *Proc. Roy. Soc.*, 1924, A **106**, 632.
B6. M. Bachelet et P. Savel. — *Cah. de Phys.*, 1944, **19**, 51.
B7 W. Bothe. — *Z. Phys.*. 1935, **96**, 607 et 1936, **100**, 273.
B8. S. de Benedetti et E. H. Kerner. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 122.
B9. Benoist, Bouchez, Fabre, Marty, Nataf et Ratier. — *Sur quelques règles pour la détermination des schémas de niveaux nucléaires*, 1951, Paris.
B10. J. K. Beling, B. T. Feld et I. Halpern. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 155.
B11. W. Bothe et H. Franz. — *Z. f. Phys.*, 1928, **52**, 466.
B12. G. Bouissières et M. Haissinsky. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, **18**, 146 et 557.
B13. R. C. Bannerman et S. C. Curran. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 134.
B14. S. de Benedetti et G. H. Minton. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 944.
Co. D. Curie. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 941.
C1. L. Cramberg. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 155.
C2. Carr. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 62.
C3. A. Compton et S. Allison. — *X rays in theory and experiment*, 1934, New-York.
C4. Y. Cauchois et H. Hulubei. — *Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*, 1947, Paris.
C5. Y. Cauchois. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 113.
C7. S. C. Currant, T. Angus et A. L. Cockroft. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 36.
C8. J. Chadwick et A. S. Russel. — *Proc. Roy. Soc.*, 1913, A **88**, 217.
C9 I. Curie. — *C. R.*, 1948, **227**, 1225 et *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 381.
C10. I. Curie et F. Joliot. — *J. Phys. Rad.*, 1931, **2**, 20.
C11. E. Cotton. — *Ann. de Phys.*, 1951, **6**, 481.
C12. W. Y. Chang. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 60.
C13 W. Y. Chang. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1195.
C14. A. Coche, H. Faraggi, P. Avignon et M. Haïssinsky. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 205.
Do. R. Daudel, M. Jean et M. Lecoin. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 238.
F1. M. Frilley. — *C. R.*, 1938, **206**, 1013.
F2. M. Frilley et Tsien San-Tsiang. — *C. R.*, 1945, **220**, 144.
F3. M. Frilley, B. G. Gokhale et M. Valadarès. — *C. R.*, 1951, **232**, 50 et 157.

F4. Flammersfeld. — *Zeits. f. Phys.*, 1939, **114**, 227.
F5. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A **129**, 1.
F6. P. Falk-Vairant et J. Teillac. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 659.
F7. P. Falk-Vairant. — Communication privée.
F8. N. Feather. — *Nucleonics*, juil. 1949, 22.
F9. N. Feather et Richardson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 452.
F10. P. Falk-Vairant, J. Teillac et C. Victor. — *C. R.*, 1951, **233**, 1025 et *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 143.
G0. M. Goldhaber et A. W. Sunyar. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
G1. H. Gellman, B. A. Griffith et J. P. Stanley. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 866 et 1952, **85**, 944.
G2. Gray. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1931, **27**, 103.
G3. Goldberger. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1119.
G4. G. Gamow et S. Rosenblum. — *C R.*, 1933, **197**, 1920.
G5. M. A. Grace, R. A. Allen, D. West et H. Halban. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 493.
H0. W. Heitler. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, 112.
H1. E. Haggstrom. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 144.
H2. Horie, Umezawa, Yamaguchi et Yoshida. — *Progr. Theor. Phys. Japon*, 1951, **6**, 254.
H3. H. Hall. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1936, **8**, 358.
I0. G. M. Insch, J. G. Balfour et S. C. Curran. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 805.
J1. J. D. Jarvis et M. A. S. Ross. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 535.
K0. I. Kaplan. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 962.
K1. B. B. Kinsey. — *Can. Journ. Res.*, 1948, A **26**, 404 et 421.
K2. Kulchitski, Lathyshev et Bulyginsky. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1949, **64**, 57 ; Kulchitski. — *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 1949, **13**, 331.
L2. Lewis et Bowden. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A **145**, 235.
L3. D. D. Lee et W. F. Libby. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 252.
L4. M. Lecoin, M. Perey et M. Riou. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 391.
L5. M. Lecoin, M. Perey et J. Teillac. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 33.
L6. M. Lecoin, M. Perey, M. Riou et J. Teillac. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 227.
L7. M. Lecoin et M. Perey. — *Cah. de Phys.*, 1944, **20**, 58.
L8. M. Lecoin, M. Perey et Tsien San-Tsiang. — *Cah. de Phys.*, 1944, **26**, 10.
L9. Lathyshev, Sliv, Barshuk et Bashilov. — *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, 1949, **13**, 340.
M0. Moszkowski. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1071.
M1. D. G. E. Martin et H. O. W. Richardson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, A **62**, 223.
M2. L. Meitner. — *Z. Phys.*, 1928, **52**, 632.
M3. L. Meitner. — *Z. Phys.*, 1928, **50**, 15.
M4. Marshhak. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
M5. A. Migdal. — *J. Phys. Theor. Exp. SSSR*, 1941, **4**, 449.
O1. Ouang Te-Tchao et J. Surugue. — *C. R.*, 1944, **218**, 591.
P0. M. A. Preston. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 865 et 1951, **83**, 476.
P1. Patten. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 662.
P2. M. Perey et Lecoin. — *C. R.*, 1941, **212**, 893.
P3. M. Perey et Lecoin. — *J. Phys. Rad.*, 1939, **7**, 439.
P4. A. Papineau. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 667.
P5. I. Perlman et I. J. Ypsilantis. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 30.

P6. I. Perlman, A. Ghiorso et G. T. Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 26.
P7. C. A. Prohaska. — *U. C. R L.*, 1953, août 1951.
Ro. E. Rutherford, J. Chadwick et C. D. Ellis. — *Radiations from radioactive substances*, 1930, Cambridge.
R1. J. Ratier. — *Interaction entre le noyau et son cortège électronique*, Paris, 1949, 85.
R2. M. Riou. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**.
R3. M. Riou. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 185.
R4. M. Riou. — *C. R.*, 1952, **234**, 1157.
R5. M. Riou. — *J. Phys. Rad.*, à paraître.
R6. M. E. Rose, G. H. Goertzel, B. I. Spinrad, J. Harr et P. Strong. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.
R7. S. Rosenblum, M. Valadarès et J. Vial. — *C. R.*, 1948, **227**, 1088.
R8. S. Rosenblum et M. Valadarès. — *C. R.*, 1951, **232**, 501.
R9. S. Rosenblum, M. Valadarès et M. Perey. — *C. R.*, 1949, **229**, 385.
R10. S. Rosenblum. E. Cotton et G. Bouissières. — *C. R.*, 1949, **229**, 825.
R11. G. Renard. — *J. Phys. Rad.*, 1948, **9**, 212.
R12. W. Rubinson et W. Bernstein. — *Phys. Rev*, 1951, **82**, 334.
R13. H. O. W. Richardson et A. Leigh-Smith. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **160**, 454.
So. Sachs. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 194.
S1. L. Salgueiro et M. Valadarès. — *Port. Phys.*, 1949, **3**, 21.
S2. I. S. Shapiro. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1950, **72**, 1045 et 1951, **76**, 45.
S3. J. Surugue. — *Ann de Phys.*, 1937, **8**, 484.
S4. J. Surugue et Tsien San-Tsiang. — *C. R.*, 1941, **213**, 172.
S5. J. Surugue. — *J. Phys. Rad.*, 1942, **3**, 71.
S6. N. S. Schpinel et I. V. Foratfontov. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1950, **72**, 49.
S7. Scharff-Goldhaber et Mac Known. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 123.
S8. G. T. Seaborg et I. Perlman. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1948, **20**, 636.
S9. E. Stáhel. — *C. R.*, 1932, **194**, 608.
S10. K. Siegbahn et H. Slatis. — *Arkiv. Mat. Ast. Fys.*, 1947, A **35**, 3.
S11. Schuler et Gollnow. — *Naturwiss.*, 1934, **22**, 511.
To. Tsien San-Tsiang. — *J. Phys. Rad.*, 1942, **8**, 1 et *C. R.*, 1943, **217**, 865.
T1. Tsien San-Tsiang. — *C. R.*, 1944, **218**, 503.
T2. Tsein San-Tsiang et Marty. — *C. R.*, 1945, **221**, 177.
T3. J. Teillac. — *C. R.*, 1948, **227**, 1227.
T4. J. Teillac. — *C. R.*, 1949, **229**, 650.
T5. J. Teillac. — *Ann. de Phys.*, 1952, **7**, 396.
T6. F. Tomkins, M. Fred et W. Meggers. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 168.
V1. M. Valadarès. — *Ann. de Phys.*, 1934, **2**, 197.
Wo. Weisskopf. — *Phys. Rev*, 1951, **83**, 1073.
W1. Weisskopf et Blatt. — *Theoretical nuclear physics*, 1951.
W3. A. C. Ward. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 322.
W4. W. G. Wadey. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1848.
Yo. Yukawa et Sakata. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1935, **17**, 397.
Y1. Yukawa et Sakata. — *Sc. Pap. Inst. Chem. Phys. Res. Tokyo*, 1937, **31**, 187.
Y2. Yvamenko et Lebedev. — *J. Exp. Th. Phys. SSSR*, 1950, **20**, 91.
Zo. B. Zajac, E. Broda et N. Feather. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 501.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RADIOACTIVITÉ β ET DE LA CAPTURE E : INTERVENTION DU CORTÈGE ÉLECTRONIQUE [1]

Par P. BENOIST-GUEUTAL

SOMMAIRE. — Dans la première partie, on étudie la précision et la commodité relatives des différentes méthodes permettant d'évaluer la densité des électrons atomiques — plus particulièrement des électrons K et L — au voisinage du noyau, en tenant compte de l'effet d'écran.

Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales du rapport des probabilités de capture L et de capture K.

On discute ensuite la possibilité d'observer une variation de la période de capture *e* en fonction de la structure chimique dans laquelle intervient le corps radioactif.

Dans une deuxième partie, on étudie les probabilités de transition par capture *e* ou émission β de l'ensemble du système formé par le noyau et tous ses électrons périphériques en interaction, en tenant compte de l'effet du changement de la charge du noyau sur les électrons atomiques.

Les formules obtenues conduisent, dans le cas de la désintégration par capture *e* de l'atome neutre de ^{7}Be dans son état fondamental, à un rapport P_L/P_K entre 2,2 et 3,3 fois plus grand que celui prévu par la théorie ordinaire. L'importance de ces corrections diminue quand la charge Z du noyau radioactif augmente.

En émission β la présence des électrons atomiques conduit à modifier les conditions énergétiques de réalisation du phénomène et la signification de l'énergie maxima des spectres ; elle altère peu la forme des spectres β, du moins de ceux dont la limite supérieure est suffisamment élevée. Les formules obtenues permettent d'étudier la probabilité d'excitation ou d'ionisation de l'atome final provoquée par l'émission β, la probabilité d'arrachement d'un électron de nombre quantique principal *n* diminuant quand *n* diminue et quand Z augmente.

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue devant la Faculté de Paris le 26 novembre 1952.

INTRODUCTION

Le présent travail a été entrepris dans l'intention de préciser l'influence que peut avoir la présence des électrons périphériques sur les phénomènes de désintégration électronique des noyaux par émission β^+, β^- ou capture *e*.

Le rôle du cortège électronique en capture *e* est essentiel : la probabilité de transformation par capture *e* d'un nuclide est directement fonction de la densité électronique au voisinage du noyau.

Dans la première partie de ce travail nous avons étudié la précision et la commodité relatives des différentes méthodes permettant d'évaluer théoriquement cette densité en tenant compte de l'effet d'écran, sur un électron donné, des autres électrons de l'atome. Les expériences concernant la détermination du rapport des probabilités de capture L et de capture K et l'étude de la variation de période en fonction de l'état chimique du corps radioactif qui, du moins pour une transition permise, correspondent à des résultats théoriques qui s'expriment uniquement à l'aide des facteurs électroniques, sont ensuite analysées.

Au contraire le rôle du cortège électronique en émission β est secondaire et le problème a pu être étudié théoriquement par Fermi et ses continuateurs en bon accord avec les résultats expérimentaux en supposant le noyau émetteur dépouillé d'électrons périphériques. Cependant l'existence d'interactions de nature électro-magnétique, entre ces électrons et d'une part l'électron créé, d'autre part les protons du noyau, peut donner lieu à des phénomènes secondaires accompagnant l'émission β, liés à la présence des électrons orbitaux, et modifier la forme du spectre des électrons émis.

Il nous a paru intéressant de reprendre systématiquement la discussion de l'influence du cortège électronique en introduisant dans l'étude théorique des désintégrations électroniques l'ensemble du système formé par le noyau et ses électrons périphériques. Le formalisme utilisé est exposé au chapitre II et permet de tenir compte de l'effet du changement de charge du noyau sur le cortège et d'étudier l'état final de l'atome de recul. Les résultats obtenus sont appliqués à la capture *e* et au cas particulier du ^{7}Be.

Le chapitre III est consacré à l'émission β. L'introduction du cortège électronique dans le système effectuant la transition permet d'étudier simplement le problème de la conservation de l'énergie pour l'atome complet et la paire électron-neutrino créée ; une attention particulière est apportée au mode de dissipation de l'énergie de

contraction du cortège en émission β^-, due au changement de charge du noyau de Z à Z + 1, lors de la transition la plus probable qui a lieu entre les états fondamentaux de l'atome initial et final.

On étudie ensuite les probabilités de trouver l'atome final dans un état excité ou partiellement ionisé dans le cas, réalisé dans le plus grand nombre des désintégrations β, où la vitesse de l'électron émis est grande devant la vitesse des électrons périphériques sur leur orbite.

On discute enfin la modification du spectre des électrons émis par un noyau nu, provoquée par la présence des électrons périphériques.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES FACTEURS ÉLECTRONIQUES DANS LA THÉORIE DE LA CAPTURE *e*

Nous désignons par phénomène de capture *e* la transition effectuée par un noyau de nombre de masse A, de charge Z, vers l'isobare de charge Z — 1, par capture d'un électron orbital, avec émission d'un neutrino.

La théorie usuelle de la capture *e* est basée sur la description approximative du cortège au moyen d'états individuels pour les électrons. On calcule séparément, pour les différents ordres d'interdiction, les probabilités de capture des électrons s, p_1, p_2, ... La capture d'un électron dans un état n est accompagnée de l'émission d'un neutrino d'énergie $W_0 + W_n$. W_0 est la différence d'énergie entre le noyau initial et le noyau final, W_n est l'énergie totale de l'électron capturé, différence entre son énergie au repos et son énergie de liaison dans le cortège. Pour que le phénomène soit possible il est nécessaire que l'on ait $W_0 \geqslant - W_n + \mu_0 c^2$ où $\mu_0 c^2$ est la masse au repos du neutrino.

Les calculs les plus complets de la probabilité de capture *e*, dans le cadre de la théorie de Fermi de l'émission β, ont été donnés par Marshak [1], Bouchez [2] et Nataf [3].

§ 1. Probabilité de capture d'un électron orbital. — *Transitions permises.* — Les transitions permises sont celles pour lesquelles la différence ΔJ de moment angulaire total et le changement de parité entre le noyau initial et le noyau final conduisent aux probabilités de transition les plus élevées. Selon la forme d'interaction choisie entre les nucléons et le champ d'électrons-neutrinos on distingue

essentiellement deux types de transitions permises caractérisées respectivement par :

$\Delta J = 0$; pas de changement de parité : interactions du type Fermi,

$\Delta J = 0, \pm 1$; pas de changement de parité : interactions du type Gamow-Teller.

Cependant, dans les formules qui donnent la probabilité totale de désintégration par capture e lors d'une transition permise, les termes qui dépendent de l'interaction choisie ainsi que des fonctions d'onde inconnues du noyau dans l'état initial et dans l'état final peuvent être mis en facteur devant les termes qui dépendent seulement de l'énergie W_0 et des fonctions d'onde des électrons du cortège. Il est alors possible de discuter dans une large mesure les formules obtenues sans tenir compte du facteur nucléaire. C'est le but que nous nous proposons ici.

Lors d'une transition permise seuls peuvent être capturés avec une probabilité appréciable les électrons :

$$s\left(j = \frac{1}{2}, l = 0\right) \quad \text{où} \quad p_1\left(j = \frac{1}{2}, l = 1\right).$$

La probabilité de capture d'un électron s est proportionnelle à :

$$(W_0 + W_n)^2 g_{ns}^2(R). \tag{I-1}$$

$g_{ns}(R)$ est la valeur à la distance R du centre du noyau, de la partie radiale de la « grande » composante de la fonction d'onde d'un électron s, de nombre quantique principal n, solution d'une équation de Dirac dans un champ potentiel central représentant au mieux l'interaction électrostatique de l'électron avec le noyau et l'ensemble des autres électrons périphériques.

La probabilité de capture d'un électron p_1 est proportionnelle à :

$$(W_0 + W_n)^2 f_{np_1}^2(R) \tag{I-2}$$

le facteur de proportionnalité étant le même que pour un électron s, $f_{np_1}(R)$ est la partie radiale de la « petite » composante de la fonction d'onde de Dirac d'un électron p_1 de nombre quantique principal n.

La probabilité totale de désintégration par capture e, pour un atome donné, lors d'une transition permise est la somme des probabilités de capture des différents électrons s et p_1.

Elle est proportionnelle à :

$$\left.\begin{array}{l}(W_0 + W_K)^2 n_K g_K^2(R) + (W_0 + W_L)^2 \left\{ n_{L_I} g_{L_I}^2(R) + n_{L_{II}} f_{L_{II}}^2(R) \right\} \\ \qquad + (W_0 + W_M)^2 \left\{ n_{M_I} g_{M_I}^2(R) + n_{M_{II}} f_{M_{II}}^2(R) \right\} + \ldots \end{array}\right\} \tag{I-3}$$

où n_K, n_{L_I}, $n_{L_{II}}$, ... sont les nombres d'électrons K($n=1, j=\frac{1}{2}, l=0$), $L_I(n=2, j=\frac{1}{2}, l=0)$, $L_{II}(n=2, j=\frac{1}{2}, l=1)$ ... présents dans l'atome.

On a supposé égales les énergies des électrons s et p_1 d'une même couche données approximativement par la formule :

$$W_n = \left[1 - \frac{\alpha^2 Z_{eff}^2}{2n^2}\right] m_0 c^2. \qquad \text{(I-4)}$$

$\alpha = \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine.

m_0c^2 est la masse au repos de l'électron.

Z_{eff} est égal à la charge Z du noyau diminuée d'une certaine constante qui dépend de l'état de l'électron capturé, pour tenir compte approximativement de l'effet d'écran des autres électrons de l'atome. Les Z_{eff} peuvent être évalués par exemple au moyen des règles empiriques particulièrement simples de Slater [4].

Le tableau suivant, construit d'après la formule (I-4) donne une indication sur les valeurs de W_n (en unités m_0c^2) et leur variation en fonction de la charge Z du noyau pour $n=1$ et $n=2$:

Z	10	30	50	70	90
W_K	0,997	0,97	0,93	0,87	0,78
W_L	0,999	0,995	0,98	0,97	0,95

Si la condition $W_0 \geqslant - W_K + \mu_0 c^2$ est réalisée, pour une valeur donnée de Z, toutes les captures sont énergétiquement possibles.

Pour des valeurs de W_0 suffisamment grandes (en moyenne $W_0 > 1$) les différents facteurs $(W_0 + W_n)^2$ sont à peu près égaux et l'importance relative des différents termes du développement (I-3) est donnée par les fonctions électroniques. Comme $g_{ns}^2(R)$ décroît quand n augmente (cette variation étant donnée assez grossièrement par $1/n^3$) c'est la capture K qui est prépondérante, la capture L_I étant environ 10 fois moins probable.

Lorsque W_0 diminue le rapport de la probabilité de capture L_I à la probabilité de capture K augmente, peut devenir plus grand que 1, et tend vers l'infini quand W_0 tend vers $-W_K$, la capture K étant énergétiquement impossible si $-W_L \leqslant W_0 \leqslant -W_K$.

La formule (I-3) montre clairement que si l'on retire des électrons s ou p_1 du cortège, ou si l'on modifie la distribution spatiale de ces électrons en faisant varier la structure chimique dans laquelle inter-

vient le corps émetteur on fera varier la période correspondante de capture *e*.

Transitions interdites. — Au contraire des transitions permises, l'étude théorique des transitions interdites ne conduit pas seulement, selon la nature de l'interaction choisie, à des règles de sélection différentes, mais encore à des expressions différentes pour les termes où interviennent les fonctions électroniques. De plus, dans un certain nombre de cas, pour un ΔJ et un changement de parité donnés, on ne peut plus mettre le terme nucléaire en facteur devant les termes électroniques (cf. par ex. [1], [2] où [3]). La discussion des formules, dans l'étude des probabilités relatives de capture K, L, ..., comporte alors nécessairement une évaluation des facteurs nucléaires. Cette évaluation ne pouvant, dans l'état actuel de la théorie, être faite avec une précision suffisante, on ne pourra pas déduire de la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux des renseignements précis sur les fonctions électroniques. Pour cette raison, nous nous limiterons ici à l'étude des transitions permises.

Différentes théories peuvent être utilisées pour évaluer les fonctions g_{ns} et f_{np_1} dont nous nous proposons de discuter ici la précision et la commodité relatives. Les résultats obtenus seront appliqués à l'étude du rapport des probabilités de capture L et de capture K, et de la variation de période en fonction de l'état chimique du corps radioactif.

§ 2. Etude des fonctions d'onde électroniques au voisinage du noyau. — On ne sait pas calculer exactement les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien du système formé par les électrons du cortège dans le champ coulombien du noyau et en interaction réciproque. Les approximations usuelles remplacent dans l'hamiltonien les termes d'interaction du $i^{\text{ème}}$ électron avec les autres électrons par une fonction $v(r_i)$ de sa distance au centre du noyau. Les variables se séparent alors dans l'hamiltonien et l'on est conduit à la notion d'états individuels pour les électrons, notion qui s'est avérée satisfaisante. Chaque électron se meut ainsi approximativement dans un champ central et les différentes fonctions d'onde électroniques que nous étudierons diffèrent, dans leur partie radiale, suivant la forme que l'on suppose pour ce champ central.

Nous considérerons le cas d'un atome neutre dans son état fondamental.

Fonctions hydrogénoïdes relativistes. — Marshak [1] propose de prendre pour g et f des solutions de l'équation de Dirac d'un électron dans le champ coulombien du noyau de charge Z et de remplacer Z par le Z_{eff} calculé d'après les règles de Slater [4], pour tenir compte

approximativement de l'effet d'écran des autres électrons du cortège. On a par exemple :

$$\left.\begin{aligned} g_{\mathrm{K}}^2(\mathrm{R}) &= \frac{1 + \mathrm{W}_{\mathrm{K}}}{2\Gamma(2s_0+1)} (2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}})^3 \exp\left[-(2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}\mathrm{R})\right](2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}\mathrm{R})^{2s_0-2} \\ g_{\mathrm{L_I}}^2(\mathrm{R}) &= \frac{(2s_0+1)(2+2s_0)^{1/2}(1+\mathrm{W}_{\mathrm{L}})}{4\Gamma(2s_0+1)[(2+2s_0)^{1/2}+1]} \left(\frac{2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}}{(2+2s_0)^{1/2}}\right)^3 \\ &\qquad \exp\left[-\frac{2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}\mathrm{R}}{(2+2s_0)^{1/2}}\right]\left(\frac{2\alpha \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}\mathrm{R}}{(2+2s_0)^{1/2}}\right)^{2s_0-2} \end{aligned}\right\} \quad \text{(I-5)}$$

$$s_0 = (1 - \alpha^2 \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}})^{1/2}$$
$$\mathrm{Z}_{\mathrm{eff}} = \mathrm{Z} - 0{,}30 \text{ pour } \mathrm{Z} \geqslant 2 \text{ pour la couche K}$$
$$\mathrm{Z}_{\mathrm{eff}} = \mathrm{Z} - 4{,}15 \text{ pour } \mathrm{Z} \geqslant 10 \text{ pour la couche L.}$$

On a de plus avec une bonne approximation :

$$f_{\mathrm{L_{II}}}^2 = \frac{3}{16} \alpha^2 \mathrm{Z}_{\mathrm{eff}}^2 g_{\mathrm{L_I}}^2. \quad \text{(I-6)}$$

Effet du rayon nucléaire R. — Les fonctions radiales $f(r)$ et $g(r)$ sont évaluées à la distance R du centre du noyau, considérée comme rayon nucléaire moyen et donnée [5] pour un noyau de nombre de masse A par :

$$\mathrm{R} = 1{,}42 \times 10^{-13}\ \mathrm{A}^{1/3}\ \mathrm{cm.} = 0{,}369 \times 10^{-2}\ \mathrm{A}^{1/3}\hbar/m_0 c.$$

En fait, dans le développement de la théorie, les fonctions f et g apparaissent dans une intégrale prise de 0 à R dans le domaine du noyau. Mais ces fonctions, dans le cas d'un champ coulombien pur, deviennent infinies pour $r = 0$. On évite ordinairement cette difficulté en remplaçant les fonctions $f(r)$ et $g(r)$ dans les intégrales par leur valeur à la surface du noyau : $r = \mathrm{R}$.

Cependant cette approximation peut être relativement importante pour les noyaux lourds.

Malcolm et Strachan [6] ont récemment calculé les fonctions $g_{\mathrm{K}}(\mathrm{R})$ en considérant, dans l'équation de Dirac, un potentiel coulombien à l'extérieur du noyau et constant à l'intérieur. Les résultats obtenus seraient sensiblement les mêmes pour un potentiel variant lentement à l'intérieur du noyau dont on peut penser qu'il représenterait plus correctement le champ auquel est soumis l'électron entre 0 et R que le potentiel coulombien en $1/r$.

Désignons par $\mathrm{G_K}(r)$ la fonction modifiée. On obtient pour le rapport $\mathrm{G}_{\mathrm{K}}^2(\mathrm{R})/g_{\mathrm{K}}^2(\mathrm{R})$ les valeurs suivantes :

Z	48	60	70	80
A	107	146	170	204
$\mathrm{G}_{\mathrm{K}}^2(\mathrm{R})/g_{\mathrm{K}}^2(\mathrm{R})$	0,952	0,930	0,904	0,863

La correction apportée diminue la probabilité de capture K et ceci d'autant plus que Z est plus grand. Ce résultat intervient dans l'évaluation des rapports des probabilités de capture K et d'émission β^+.

D'après [6] cette correction serait moins importante pour les électrons L et par suite augmenterait le rapport $g_L^2(R)/g_K^2(R)$.

Le calcul de f et g au moyen des fonctions hydrogénoïdes a l'avantage de se présenter sous une forme analytique relativement peu compliquée. Cependant il serait plus rigoureux, pour tenir compte de l'effet d'écran, d'introduire un Z_{eff} fonction de la distance. Il est intéressant pour juger de la valeur des fonctions hydrogénoïdes de les comparer à des fonctions calculées avec plus de rigueur.

Les méthodes variationnelles [7] applicables dans le cas d'un atome à un petit nombre d'électrons donnent cependant une justification théorique de certaines règles de Slater. Elles conduisent pour la couche K ($Z \geqslant 2$) à des fonctions $g_{2s}(r)$ hydrogénoïdes dont le Z_{eff} est peu différent du $Z - 0{,}30$ donné par les règles de Slater.

Les constantes d'écran $Z - Z_{eff}$ ont pour différents Z les valeurs suivantes :

Z	3	4	5	7	8	9	10
$Z - Z_{eff}$	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,33	0,34

Les fonctions 2*s* sont en accord avec les fonctions hydrogénoïdes au voisinage de l'orbite L, mais donnent une probabilité de présence plus élevée au voisinage du noyau, justifiant la nécessité d'un Z_{eff} fonction de r. Le rapport $g_{L_1}^2(R)/g_K^2(R)$ serait donc plus élevé que celui évalué à l'aide des fonctions hydrogénoïdes.

Pour $Z > 10$ les méthodes variationnelles sont trop compliquées. Dans le domaine des éléments moyens l'évaluation la plus précise des fonctions d'onde électroniques est fournie par :

La méthode du champ self-consistant de Hartree. — Les fonctions de Hartree sont calculées par approximations successives à partir de l'équation de Schrödinger d'un électron dont le potentiel est la somme du potentiel coulombien du noyau et du potentiel de Thomas Fermi décrivant le champ moyen créé par les autres électrons. Elles sont données sous forme numérique ce qui n'est pas ici un inconvénient.

Les fonctions de Hartree [8] ont permis d'évaluer [9] dans le cas de l'argon, un rapport de la probabilité de capture L à la probabilité de capture K en meilleur accord avec les résultats expérimentaux [10] que les fonctions hydrogénoïdes.

Cependant les fonctions de Hartree ne sont pas relativistes et de ce fait ne représentent une bonne approximation que pour $Z < \sim 30$ valeur au delà de laquelle les corrections de relativité deviennent notables comme le montre la comparaison des fonctions hydrogénoïdes de Schrödinger et Dirac [11].

Les fonctions relativistes de Reitz [12]. — J. R. Reitz a introduit dans l'équation de Dirac de l'électron le champ coulombien du noyau de charge Z et le potentiel relativiste de Thomas-Fermi-Dirac fonction de la distance au centre du noyau représentant le champ moyen des autres électrons de l'atome neutre dans son état fondamental. La résolution de l'équation de Dirac est effectuée numériquement au moyen des machines à calculer électroniques de l'E. N. I. A. C. pour les états 1*s* et 2*s* de Z = 29, 49, 84, 92.

Un critère de la précision des fonctions obtenues est fourni par la comparaison des énergies de liaison $W_n - 1$ (en unités m_0c^2) théoriques et expérimentales des électrons 1*s* et 2*s* :

	1s		2s	
	X — ray.	Reitz	X — ray.	Reitz
Z = 29 Cu	— 0,01762	— 0,017619	— 0,00219	— 0,002207
Z = 49 In	— 0,05472	— 0,054995	— 0,008313	— 0,008435
Z = 84 Po	— 0,1820	— 0,18507	— 0,0333	— 0,03407
Z = 92 U	— 0,2276	— 0,23046	— 0,04273	— 0,04387

L'accord (à quelques centièmes près) est très satisfaisant et permet de penser que les fonctions de Reitz représentent une bonne approximation.

Comparaison des différents résultats. — Le tableau A et la figure 1 permettent une comparaison des différentes méthodes utilisables pour évaluer $g_K^2(R)$ et $g_{L_I}^2(R)$.

S et D sont les fonctions hydrogénoïdes solutions de l'équation de Schrödinger et Dirac respectivement, H les fonctions de Hartree, R celles de Reitz.

(L'unité de longueur est h/m_0c).

Sur la figure 1 nous avons porté $g_{L_I}^2(R)/g_K^2(R)$ en fonction de Z.

Nous voyons sur le tableau A, que pour la couche K, l'accord entre les fonctions hydrogénoïdes (S et D) et statistiques (H et R) est satisfaisant à quelques centièmes près : l'effet d'écran des autres électrons sur les électrons K est peu important et peut être correctement évalué en remplaçant Z par Z — 0,30 dans les fonctions hydrogénoïdes.

La fonction $g_K^2(R)$ augmente rapidement avec Z (approximativement comme Z^3) de même que la probabilité totale de désintégration par capture *e* pour une transition permise si W_0 est suffisamment grand.

A l'aide des fonctions de Reitz nous avons calculé $g_K^2(R)/P_K(R)$ (peu

différent de $g^2_{L_I}(R)/P_{L_I}(R)$) où $P_K(R)$ est la densité de probabilité de présence à la surface du noyau : $P_K(R) = g^2_K(R) + f^2_K(R)$, $f^2_K(R)$ étant la petite composante de la fonction de Dirac :

Z.	29	49	84	92
$g^2_K(R)/P_K(R)$ . . .	0,989	0,968	0,900	0,871

La probabilité de capture d'un électron *s* est à peu près proportionnelle à sa probabilité de présence à la surface du noyau.

TABLEAU A

Z	A	R	$g^2_K(R)$		$g^2_{L_I}(R)$		$g^2_{L_I}(R)/g^2_K(R)$	
			S	H [12]	S	H [12]	S	H
4 (Be)	7	~ 0	$7{,}88.10^{-5}$	$8{,}35.10^{-5}$	$1{,}44.10^{-6}$	$2{,}86.10^{-6}$	0,018	0,033
			S	H [8]	S	H [8]	S	H
18 (A)	37	~ 0	$8{,}63.10^{-3}$	$8{,}61.10^{-3}$	$5{,}16.10^{-4}$	$6{,}94.10^{-4}$	0,060	0,080
			D	R	D	R	D	R
29 (Cu)	61	$1{,}45.10^{-2}$	$4{,}72.10^{-2}$	$4{,}744.10^{-2}$	$3{,}73.10^{-3}$	$4{,}585.10^{-3}$	0,079	0,0971
			S	H [13]	S	H [13]	S	H
30 (Zn)	65	$1{,}48.10^{-2}$	$4{,}08.10^{-2}$	$4{,}07.10^{-2}$	$3{,}16.10^{-3}$	$3{,}77.10^{-3}$	0,077	0,092
			D	R	D	R	D	R
49 (In)	112	$1{,}78.10^{-2}$	$3{,}42.10^{-1}$	$3{,}450.10^{-1}$	$3{,}36.10^{-2}$	$4{,}036.10^{-2}$	0,097	0,0117
			D	R	D	R	D	R
84 (Po)	210	$2{,}19.10^{-2}$	5,16	5,240	$6{,}59.10^{-1}$	$8{,}306.10^{-1}$	0,127	0,158
			D	R	D	R	D	R
92 (U)	234	$2{,}27.10^{-2}$	9,46	9,437	1,29	1,631	0,136	0,173

L'erreur relative commise en utilisant les fonctions hydrogénoïdes pour la couche L_I est plus importante, surtout pour les petites valeurs de Z ($\sim$ 0,50 pour $Z = 4$). Elle diminue quand Z croît ($\sim$ 0,16 pour $Z = 49$) et réaugmente ensuite légèrement ($\sim$ 0,20 pour $Z = 84$ et $Z = 92$). L'effet d'écran de Slater pour les électrons L_I est trop grand au voisinage du noyau et conduit à un rapport $g^2_{L_I}(R)/g^2_K(R)$ trop faible comme le montrent les courbes de la figure 1.

Ce rapport augmente lentement avec Z, de 0,033 pour $Z = 4$ à 0,18 pour $Z = 95$. La variation régulière de ce rapport permet d'interpoler entre les points obtenus.

On obtient ainsi les quatre courbes (H), (R), (S) et (D). Les courbes (H) et (R) ont déjà été construites par Rose et Jackson [13] et donnent le rapport $g^2_{L_I}(R)/g^2_K(R)$ avec une bonne précision pour toute valeur de Z. Les courbes non relativistes et relativistes, (H) et (R) d'une part, (S) et (D) d'autre part, doivent se raccorder entre $Z = 20$ et $Z = 25$, valeur au delà de laquelle les corrections de relativité deviennent notables.

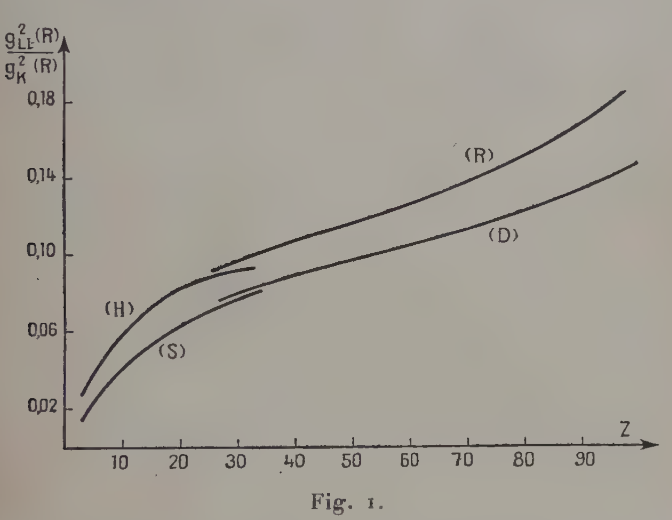


Fig. 1.

On vérifie ici que les corrections de relativité augmentent la probabilité de présence des électrons au voisinage du noyau, et ceci davantage pour les électrons L que pour les électrons K.

En résumé, pour évaluer $g^2_K(R)$ et $g^2_{L_I}(R)$ on utilisera chaque fois que cela sera possible les fonctions de Hartree (pour $Z < \sim 35$) où celles de Reitz, sinon on utilisera les fonctions hydrogénoïdes de Schrödinger (pour $Z < 20$) ou de Dirac pour calculer $g^2_K(R)$, l'erreur étant supposée négligeable et les courbes A de la figure 1 pour évaluer $g^2_{L_I}(R)$.

Le rapport $f^2_{L_{II}}(R)/g^2_{L_I}(R)$ est donné par (I-6). Il augmente depuis $\sim 1.10^{-3}$ pour $Z = 14$ jusqu'à $\sim 8,1.10^{-2}$ pour $Z = 94$.

Pour évaluer $g^2_{ns}(R)$ $(n > 2)$ on utilisera, si possible, les fonctions de Hartree, l'erreur commise avec les fonctions hydrogénoïdes augmentant avec n [11].

§ 3. Etude du rapport P_L/P_K. — La mise en évidence directe de la capture L et l'évaluation du rapport des probabilités P_L et P_K de capture L et de capture K ont été effectuées pour la première fois en 1949 par Pontecorvo [10]. Ultérieurement un certain nombre d'autres valeurs du rapport P_L/P_K ont été données [14-20].

Théoriquement le rapport P_L/P_K pour une transition permise est d'après (I-3) :

$$\frac{P_L}{P_K} = \left(\frac{W_0 + W_L}{W_0 + W_K}\right)^2 \frac{g^2_{L_I}(R) + f^2_{L_{II}}(R)}{g^2_K(R)}. \qquad \text{(I-7)}$$

En général W_L et W_K sont connus expérimentalement avec une bonne précision. Si W_0 est connu la valeur expérimentale de P_L/P_K fournira un test direct de la validité des courbes de la figure 1 (la petite correction apportée par $f^2_{L_{II}}(R)$ sera évaluée à l'aide de la formule (I-6)).

Si la capture *e*, dans un noyau, est en compétition avec l'émission β^+, W_0 est donné par la limite supérieure du spectre β^+. W_0 est alors supérieur à 1, le rapport $\left(\frac{W_0 + W_L}{W_0 + W_K}\right)^2$ reste compris entre 1,2 et 1 pour $Z = 90$ et est encore plus voisin de 1 pour $Z < 90$. Dans ce cas, si la transition est permise, le rapport P_L/P_K est de l'ordre de $g^2_{L_I}(R)/g^2_K(R)$ (fig. 1), c'est-à-dire qu'il augmente lentement de $\sim 0,02$ à $\sim 0,20$ quand on passe des Z les plus petits aux Z les plus élevés. Le rapport P_L/P_K est dans ce cas assez faible et la capture L difficile à mettre en évidence expérimentalement.

Si l'émission β^+ est énergétiquement impossible, W_0 est inférieur à 1, $\left(\frac{W_0 + W_L}{W_0 + W_K}\right)^2$ est plus grand que 1 et augmente rapidement quand $W_0 \to - W_K$. La capture L devient relativement plus importante mais de nouvelles difficultés expérimentales peuvent alors être dues, surtout pour des valeurs peu élevées de Z, à la longueur des vies moyennes qui augmentent quand W_0 diminue.

La capture L a été mise en évidence directement pour la première fois dans ^{37}Ar [10], et l'on a observé un rapport P_L/P_K compris entre 0,08 et 0,09. L'énergie W_0 d'autre part a pu être déterminée à l'aide de la réaction ^{37}Cl(p, n)^{37}Ar [21] ($W_0 \# 0,60\ m_0c^2$). Utilisant la courbe (H) de la figure 1 on obtient alors la valeur calculée de $\frac{P_L}{P_K} = 0,082$ en bon accord avec la valeur expérimentale.

Dans le cas du neptunium 235 qui présente un embranchement radioactif, W_0 a été évalué à $- 0,49\ m_0c^2$ par le calcul des bilans énergétiques, et l'on obtient à partir de la formule (I-7) $P_L/P_K = 0,55$ en désaccord avec les résultats expérimentaux [14] qui indiqueraient que P_L/P_K n'est pas inférieur à 9.

La correction apportée par Malcolm et Strachan (§ 2) pour tenir compte du rayon nucléaire n'augmente que très peu le rapport théorique ($P_L/P_K < 0{,}64$). Mais si la transition est interdite d'ordre 1, la capture L_{III} est possible et devient importante pour $W_0 < 1$. Un rapport $P_L/P_K \sim 9$ et la vie moyenne de 410 jours ne seraient pas incompatibles avec les formules théoriques pour une transition interdite d'ordre 1 dans le cas du ^{235}Np.

L'énergie W_0 de la transition du ^{236}Np [15] a été estimée de même par les bilans énergétiques à environ $1{,}3\ m_0c^2$, bien qu'une émission β^+ en compétition n'ait pas été observée. Le facteur énergétique est dans ce cas peu différent de 1 et le rapport P_L/P_K est égal au rapport des densités électroniques soit 0,190 en désaccord avec le rapport observé voisin de 2. Il semble peu probable que ce résultat puisse être expliqué par une transition interdite d'ordre 1 pour une valeur de W_0 aussi élevée.

Dans le cas du ^{79}Kr [16] qui est aussi émetteur β^+, l'énergie W_0 est connue, la transition est permise, et l'on obtient théoriquement $P_L/P_K = 0{,}10$. La valeur expérimentale $P_L/P_K = 0{,}27 \pm 0{,}09$ est nettement supérieure à la valeur théorique.

Dans les autres cas où l'on a déterminé expérimentalement P_L/P_K, l'énergie W_0 n'est pas connue.

Pour ^{113}Sn [17], la valeur mesurée de P_L/P_K est 0,81 mais elle pourrait être comprise entre 0,31 et 1,43. D'après les auteurs la transition est permise et ils déduisent du rapport $g^2_{L_I}(R)/g^2_K(R) = 0{,}118$ que $W_0 = 42$ keV (compris entre 65 keV et 37 keV).

De même pour ^{125}I [18], la transition est permise, P_{L_I}/P_K est compris entre 0,18 et 0,45 avec une valeur la plus probable de 0,30 ce qui conduit à une énergie W_0 comprise entre 95 et 215 keV.

Enfin pour ^{185}Os [19], $P_L/P_K = 0{,}35 \pm 0.15$, $\dfrac{g^2_{L_I}(R)}{g^2_K(R)} = 0{,}147$. On en déduit si la transition est permise que W_0 est voisin de $0{,}63\ m_0c^2$.

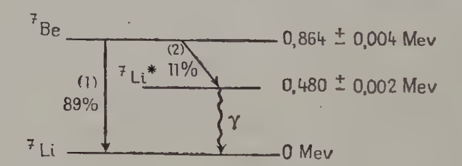
Dans le ^{242}Am [20], seule la capture L a été mise en évidence.

En résumé, parmi les cas, encore peu nombreux où l'on a observé la capture L et mesuré le rapport P_L/P_K, seul celui de ^{37}Ar conduit à un accord satisfaisant des résultats théoriques et expérimentaux. Quand W_0 n'est pas connu, la donnée de P_L/P_K ne permet pas d'obtenir de renseignements sur les densités électroniques à la surface du noyau et il est toujours possible si P_L/P_K est plus grand que $g^2_{L_I}/g^2_K(R)$ de déterminer une valeur de W_0 à partir de la formule (I-7). Aucun désaccord fondamental n'apparaît donc sauf pour le ^{79}Kr et le ^{236}Np. Dans ce dernier cas, on peut peut-être mettre en cause l'estimation de W_0 par les bilans énergétiques, le rapport P_L/P_K étant très sensible à la variation de W_0 pour $W_0 \# 1$ et des Z élevés.

A la lumière de résultats expérimentaux plus nombreux il sera intéressant d'étudier, pour des transitions interdites, le rapport P_L/P_K qui peut être plus élevé que dans le cas des transitions permises.

§ 4. Variation de période en fonction de l'état chimique. — L'expression théorique de la probabilité de capture *e* (I-3) indique que si l'on retire des électrons *s* ou p_I, ou si l'on modifie la distribution spatiale de ces électrons en faisant varier la structure chimique dans laquelle intervient le corps radioactif on doit faire varier la période correspondante de capture. Ce fait avait été signalé en 1947 indépendamment par R. Daudel [22] et E. Segré [23]. Cependant, comme les fonctions $g_{ns}^2(R)$ décroissent approximativement comme $1/n^3$ pour une même valeur de Z, il y a peu de chance de faire varier de façon contrôlable expérimentalement la période dans la plupart des cas. En effet par ionisation ou modification de la structure chimique on perturbera seulement les électrons les plus extérieurs et la variation de période sera généralement inobservable.

Il existe cependant un cas *a priori* favorable, c'est celui du ^{7}Be : ($Z = 4$) qui est le nuclide le plus léger instable vis-à-vis de la capture. Le ^{7}Be se transforme en ^{7}Li avec une période de 53 jours. On admet actuellement le schéma suivant de désintégration :



avec une fraction de transition d'environ 11 o/o au ^{7}Li* suivie de l'émission d'un photon de 480 keV.

On a pu mesurer la différence de masse entre l'atome neutre de ^{7}Be et l'atome neutre de ^{7}Li de 864 keV. L'énergie W_0 cédée par le noyau dans la transition (1) est donc environ de 354 keV ce qui est en accord avec le fait qu'il n'y a pas de transition $^7\text{Be} \rightarrow {}^7\text{Li}$ par émission β^+. L'énergie W_0 de la transition (2) est de — 126 keV.

Les périodes partielles des transitions (1) et (2) sont :

$$\tau_1 = 59 \text{ jours} \qquad \tau_2 = 481 \text{ jours.}$$

La relation période-énergie indique que ces deux transitions sont permises.

Un calcul simple [24] permet d'évaluer la variation de période que l'on obtiendrait en comparant la désintégration de l'atome neutre de ^{7}Be et de l'atome ionisé deux fois $^7Be^{++}$ où il ne reste plus que les deux électrons K.

Les énergies W_K et W_L du ^{7}Be différant de l'unité par une quantité de l'ordre du millième les facteurs $(W_0 + W_K)^2$ et $(W_0 + W_L)^2$ peuvent être considérés comme égaux, aussi bien pour la transition (1) que pour la transition (2).

On a alors :

$$\frac{1}{\tau} \sim g_K^2(R) + g_{L_I}^2(R)$$

où τ est la période de désintégration du ^{7}Be neutre. $g_K^2(R)$ et $g_{L_I}^2$ donnés par Hartree sont [25] :

$$g_K^2(R) = 8{,}35 . 10^{-5} \qquad g_{L_I}^2(R) = 2{,}86 . 10^{-6}.$$

Dans le cas du $^7Be^{++}$ ionisé on a :

$$\frac{1}{\tau'} \sim g_K'^2(R)$$

avec [25] :

$$g_K'^2(R) = 8{,}40 . 10^{-5}.$$

Les corrections de relativité étant négligeables pour $Z = 4$ les probabilités de désintégration sont dans les deux cas proportionnelles respectivement à la densité des électrons s au voisinage du noyau de Be.

La variation relative de période est :

$$\frac{\tau' - \tau}{\tau} = \frac{g_K^2 + g_{L_I}^2 - g_K'^2}{g_K'^2} = 2{,}6 . 10^{-2}$$

(Le même calcul effectué avec les fonctions hydrogénoïdes donne $\frac{\tau' - \tau}{\tau} = 1{,}8 . 10^{-2}$).

Toutefois ce résultat n'indique qu'un ordre de grandeur, probablement maximum, de l'effet étudié car pratiquement l'étude expérimentale du phénomène ne peut être faite dans ce cas idéal. Dans les expériences effectuées simultanément à Paris [26] et à Berkeley [27] la comparaison a porté sur différents composés chimiques du ^{7}Be.

Dans une première expérience faite à Paris on a comparé une source de Be métallique et une source de chlorure de béryllium avec le résultat :

$$\frac{\tau(BeCl_2) - \tau(Be)}{\tau(Be)} = (5 \pm 5)\ 10^{-3}.$$

Les mesures n'étaient pas assez précises.

Des expériences furent reprises avec le Be métallique et le fluorium de Be :

$$\frac{\tau(BeF_2) - \tau(Be)}{\tau(Be)} = (6 \pm 1)\ 10^{-3}.$$

L'ensemble des résultats et les techniques utilisées sont exposés dans la thèse de Bouchez [2].

A Berkeley d'autre part on obtient les résultats suivants :

$$\frac{\tau(\mathrm{BeO}) - \tau(\mathrm{Be})}{\tau(\mathrm{Be})} = (1,5 \pm 0,9)\ 10^{-4}$$

$$\frac{\tau(\mathrm{BeF_2}) - \tau(\mathrm{BeO})}{\tau(\mathrm{BeO})} = (0,69 \pm 0,03)\ 10^{-3}$$

$$\frac{\tau(\mathrm{BeF_2}) - \tau(\mathrm{Be})}{\tau(\mathrm{Be})} = (0,84 \pm 0,10)\ 10^{-3}$$

cette dernière valeur étant plusieurs fois plus petite que celle obtenue à Paris. Ce désaccord peut s'expliquer par les difficultés expérimentales rencontrées dans l'étude de cet effet quantitativement peu important.

Néanmoins l'ensemble de ces résultats fournit une preuve de l'existence d'une variation de période de capture *e* en fonction de la structure chimique, ainsi qu'une mise en évidence indirecte de la capture L.

Des expériences sont actuellement en cours à Paris pour comparer les périodes du Be métallique et du Be gazeux.

L'étude théorique de la variation relative de période dans les conditions expérimentales est également difficile car elle exige une connaissance précise de la densité des électrons *s* au voisinage du noyau de béryllium, laquelle dépend du composé chimique considéré.

On peut admettre avec R. Daudel [26] que dans le Be métal les électrons K possèdent un caractère *s* de 50 o/o et un caractère *p* de 50 o/o. De plus, à l'état de fluorure le Be est ionisé dans une proportion de 85 o/o. L'ensemble de ces résultats conduit à un rapport $\frac{\tau(\mathrm{BeF_2}) - \tau(\mathrm{Be})}{\tau(\mathrm{Be})} \sim 8.10^{-3}$ en bon accord avec le résultat expérimental.

Dans la comparaison du BeO et du Be métal, des considérations qualitatives de Seitz conduisent au contraire à une variation de la période dans le sens opposé à celui trouvé expérimentalement.

En fait aucun calcul théorique valable ne pourra être fait tant qu'on n'aura pas calculé les fonctions électroniques dans les différents composés chimiques.

Une étude analogue de la variation de période de capture dans les nuclides plus lourds que le ^{7}Be, pour lesquels les électrons de valence appartiennent à une couche plus extérieure que la couche L pourra difficilement être faite. En effet, une perturbation sur les électrons de valence telle que le permet une modification de la structure chimique n'entraînera qu'une variation de la période beaucoup trop faible pour être décelée (du moins lorsque la capture K est énergétiquement possible).

A titre d'exemple nous avons calculé [28] l'ordre de grandeur de la

variation relative de période obtenue par le retrait des électrons *s* les plus extérieurs de l'atome neutre pour quelques valeurs de Z et pour $W_0 > 1$:

Z	4	36	54	86
$\frac{\tau' - \tau}{\tau}$	$2{,}6 . 10^{-2}$	$2 . 10^{-4}$	$2 . 10^{-5}$	$3 . 10^{-5}$

Lorsque $W_0 < 1$ décroît, le rapport $\frac{\tau' - \tau}{\tau}$ augmente. Les cas les plus favorables à l'étude expérimentale du rapport $\frac{\tau' - \tau}{\tau}$ seraient donc ceux où l'on a mis en évidence une capture L relativement importante devant la capture K, et ceux plus particulièrement où la capture K serait énergétiquement impossible. Il est intéressant de remarquer qu'un tel cas serait analogue à la variation de période de conversion interne récemment observée pour le ^{99m}Tc [29] pour lequel l'énergie de la transition n'est pas suffisante pour qu'il y ait conversion interne dans les couches K et L, et pour lequel un effet de 0,3 o/o a été signalé.

Les premiers résultats expérimentaux sur la variation de période en fonction de l'état chimique apportent une confirmation qualitative de la formule (I-3). Des études expérimentales plus précises pourront fournir des renseignements sur les fonctions d'onde électroniques dans les différents composés chimiques.

CHAPITRE II

EFFET DU CHANGEMENT DE CHARGE DU NOYAU EN CAPTURE *e*

§ 1. **Introduction.** — Au chapitre précédent nous avons étudié, dans le cas des transitions permises, comment intervenaient les électrons périphériques dans le phénomène de capture *e*, et comment une perturbation apportée à la densité électronique au voisinage du noyau pouvait modifier la période de capture, en nous basant sur la théorie usuelle de la capture *e*. Cette théorie, cependant, néglige les perturbations qu'apporte au cortège électronique le changement de charge du noyau de Z à Z — 1. En effet les états stationnaires du cortège dans le champ coulombien du noyau initial et final respectivement ne sont pas orthogonaux ; la probabilité que les électrons non capturés gardent leurs nombres quantiques initiaux peut n'être pas l'unité comme on le suppose implicitement dans la théorie ordinaire, et ceci peut modifier la distribution de probabilité des états stationnaires de l'atome final.

Pour étudier cet effet nous avons repris la théorie de la capture *e*

en considérant initialement l'ensemble du système formé par le noyau et tous ses électrons périphériques ; nous avons tenu compte seulement des interactions coulombiennes entre particules chargées et nous avons calculé les probabilités de transition de l'atome initial supposé neutre et dans son état fondamental vers un état stationnaire quelconque de l'atome final.

§ 2. Calcul de la probabilité de capture *e* pour un atome neutre. — *a*) Généralités sur la théorie de la capture *e*. — On admet actuellement que le processus élémentaire du phénomène de capture *e* correspond à la transformation d'un proton P du noyau en neutron N par capture d'un électron orbital *e* avec émission d'un neutrino ν :

$$P + e \rightarrow N + \nu. \tag{II-1}$$

Si l'on admet que le neutron et le proton sont deux états de charges différentes d'une même particule lourde, le nucléon, et que le neutrino et l'électron sont deux états possibles (de charges et de masses différentes) d'une même particule légère que nous appellerons « lepton » suivant la terminologie de Rosenfeld, la capture correspond alors aux transitions simultanées d'un nucléon depuis un état de charge — *e* vers un état de charge o, et d'un lepton depuis un état de charge *e* vers un état de charge o. Il y a conservation du nombre des particules lourdes et légères respectivement et l'on peut étudier le problème dans le cadre de la théorie de la première quantification.

L'hypothèse de Heisenberg selon laquelle le neutron et le proton sont deux états possibles du nucléon exige l'introduction d'une variable supplémentaire reliée à la charge pour décrire le nucléon. Heisenberg eut l'idée d'introduire des opérateurs $\breve{\tau}$, analogues aux opérateurs σ de la théorie du spin, et définit par analogie des opérateurs $\breve{\tau}_1$, $\breve{\tau}_2$, $\breve{\tau}_3$, appelés composantes du spin isotopique. Par définition l'opérateur correspondant à la charge électrique sera :

$$-e\breve{T} = -\frac{e}{2}(1 + \breve{\tau}_3),$$

ce qui revient à supposer que la valeur propre + 1 de $\breve{\tau}_3$ correspond à l'état proton et la valeur propre — 1 à l'état neutron. A partir des opérateurs $\breve{\tau}$ on peut former les opérateurs :

$$\breve{Q} = \frac{1}{2}(\breve{\tau}_1 + i\breve{\tau}_2) \quad \text{et} \quad \breve{Q}^+ = \frac{1}{2}(\breve{\tau}_1 - i\breve{\tau}_2).$$

On montre aisément [5] que :

$$\breve{Q}\psi_N = \psi_P \qquad \breve{Q}^+\psi_P = \psi_N$$

et :

$$\breve{Q}\psi_P = 0 \qquad \breve{Q}^+\psi_N = 0$$

où ψ_N et ψ_P décrivent un nucléon dans l'état neutron et proton respectivement.

Ainsi l'opérateur $\breve{Q}$ transforme en neutron, en proton et l'opérateur $\breve{Q}^+$ effectue la transition inverse.

On doit alors introduire l'opérateur $\breve{Q}^+$ dans l'hamiltonien d'interaction responsable de la capture *e*.

On introduit de même un opérateur de spin isotopique pour les leptons tel que la valeur propre $+1$ de la composante τ_3 corresponde à l'état électron et la valeur propre -1 à l'état neutrino. La charge électrique du lepton est ainsi $eT = \frac{e}{2}(1 + \tau_3)$ et sa masse au repos $M = \frac{m_0}{2}(1 + \tau_3) + \frac{\mu_0}{2}(1 - \tau_3)$, où m_0 et μ_0 représentent respectivement la masse au repos de l'électron et du neutrino On définira également des opérateurs Q et Q^+ effectuant les transitions neutrino → électron et électron → neutrino respectivement.

Nous supposerons comme l'a fait Fermi dans son mémoire de 1934 [30], que l'interaction H_β entre un nucléon de coordonnées $\breve{x}$ et un lepton de coordonnées x, responsable de la radioactivité β et de la capture *e* est une interaction directe de contact proportionnelle à $\delta(x - \breve{x})$ où δ est la fonction de Dirac.

H_β dans le cas de la capture *e* est de la forme :

$$H_\beta = gO\breve{O}Q^+\breve{Q}^+\delta(x - \breve{x}) \qquad \text{(II-2)}$$

g est une constante de couplage analogue à la charge en théorie électromagnétique de dimensions erg-cm^3.

$\breve{O}$ et O sont, dans la théorie de Fermi, des opérateurs agissant sur les indices des fonctions d'onde relativistes des nucléons et des leptons respectivement.

b) Hamiltonien complet du problème $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_\beta$. — Pour étudier dans son ensemble le système formé par le noyau et ses électrons périphériques nous devons considérer l'hamiltonien complet de ce système.

Nous supposerons que l'atome initial est l'atome neutre de numéro atomique Z, de nombre de masse A Le système considéré est donc constitué de A nucléons et de Z leptons.

L'opérateur hamiltonien du système est de la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_\beta. \qquad \text{(II-3)}$$

$\mathcal{H}_N$ est l'hamiltonien du noyau émetteur isolé, somme des énergies cinétiques et des énergies d'interaction des A nucléons. On ne sait

pas écrire explicitement $\mathcal{H}_N$ puisqu'on ne connaît pas encore de description correcte des forces nucléaires.

$\mathcal{H}_L$ est l'hamiltonien des Z leptons en interaction dans le champ coulombien du noyau.

$$\mathcal{H}_L = \sum_{i=1}^{Z} H_K^i + \sum_{i=1}^{Z} \sum_{k=1}^{A} H_C^{ik} + \sum_{i=1}^{Z} \sum_{j>i}^{Z} H_C^{ij} \tag{II-4}$$

H_K^i est l'opérateur d'énergie totale pour un lepton libre.

$H_C^{ik} = -\frac{e^2}{r_{ik}} T^i \breve{T}^k$ est l'énergie coulombienne d'interaction entre le $i^{\text{ème}}$ lepton et le $k^{\text{ième}}$ nucléon.

Nous poserons approximativement, comme on le fait habituellement $r_{ik} = r$ distance du $i^{\text{ème}}$ lepton au centre du noyau supposé fixe (négligeant ainsi le mouvement des nucléons) :

$$H_C^{ik} = -\frac{e^2}{r_i} T^i \breve{T}^k.$$

En fait il faudrait pour tenir compte des dimensions finies du noyau modifier ce champ coulombien à l'intérieur du noyau [6].

$H_C^{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} T^i T^j$ est l'énergie coulombienne d'interaction entre deux leptons :

$$\mathcal{H}_\beta = \sum_{i=1}^{Z} \sum_{k=1}^{A} H_\beta^{ik} \tag{II-5}$$

où H_β^{ik} est le terme d'interaction entre le $i^{\text{ème}}$ lepton et le $k^{\text{ième}}$ nucléon défini en (II-2).

Pour évaluer la probabilité de capture e on utilise la méthode de perturbation dite de variation des constantes en calculant les probabilités de transition par unité de temps du système total sous l'effet du terme perturbateur $\mathcal{H}_\beta$ entre deux états propres de l'hamiltonien non perturbé $\mathcal{H}_0$:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_L. \tag{II-6}$$

On est ainsi conduit à évaluer les éléments de matrice de l'opérateur $\mathcal{H}_\beta$ correspondant à deux fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}_0$ décrivant respectivement l'état initial et un état final du système.

c) Description des états stationnaires de l'opérateur $\mathcal{H}_0$. — *Dans l'état initial*, le nucléon qui se transforme est dans l'état proton : $\breve{\tau}_3 = +1$. Les Z leptons sont dans l'état électron ; ce sont les électrons du cortège.

L'opérateur $\mathcal{H}_N$ doit commuter par hypothèse avec $\sum_{k=1}^{A} \breve{T}^k = Z$ afin que les états propres de $\mathcal{H}_N$ soient des états correspondant à un état

de charge Z déterminée du noyau. On vérifie aisément que $\mathcal{H}_0$ commute avec $\sum_{k=1}^{A} \breve{T}^k$ ainsi qu'avec T^i. On peut ainsi effectuer la réduction de $\mathcal{H}_0$ en remplaçant ces opérateurs par leurs valeurs propres respectives Z, et 1 dans l'état initial.

Dans ces conditions les variables d'espaces $\breve{x}$ et x se séparent (x représente l'ensemble des coordonnées des électrons).

L'état initial du système est alors représenté par une fonction propre de $\mathcal{H}_0$ de la forme :

$$U(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = +1)\psi_0(x)\alpha(1)\alpha(2) \ldots \alpha(Z). \qquad \text{(II-7)}$$

α et β sont les fonctions propres de spin isotopique du lepton dans l'état électron et neutrino respectivement.

$U(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = 1)$ représente symboliquement la fonction d'onde du noyau dans l'état initial :

$$\mathcal{H}_N U(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = 1) = (W + W_0)U(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = 1). \qquad \text{(II-8)}$$

$\psi_0(x)$ qui décrit les électrons du cortège dans l'état initial d'énergie ε_0 vérifie l'équation :

$$H_0\psi_0(x) = \varepsilon_0\psi_0(x) \qquad \text{(II-9a)}$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^{Z}\left(H_K^i - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i=1}^{Z}\sum_{j>i}^{Z}\frac{e^2}{r_{ij}}. \qquad \text{(II-9b)}$$

L'énergie totale du système dans l'état initial correspondant à la fonction propre (II-8) est $W + W_0 + \varepsilon_0$.

Dans l'état final, le nucléon est dans l'état neutron : $\breve{\tau}_3 = -1$, $\left(\sum_{k=1}^{A} T^k = Z - 1\right)$. $Z - 1 = Z'$ leptons sont dans l'état électron. Nous supposerons que c'est le lepton 1 qui est dans l'état neutrino. On peut opérer la réduction de $\mathcal{H}_0$ et les variables $\hat{x}$, x_1 et x' se séparent (x' représente l'ensemble des coordonnées $x_2, x_3 \ldots x_Z$ des électrons).

L'état final est alors représenté par une fonction propre de $\mathcal{H}_0$ de la forme :

$$V(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = -1)\psi_f(x')\varphi_\nu(x_1)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \ldots \alpha(Z) \qquad \text{(II-10)}$$

$$\mathcal{H}_N V(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = -1) = WV(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = -1) \qquad \text{(II-11)}$$

$$H_K^1\varphi_\nu(x_1) = q_\nu\varphi_\nu(x_1) \qquad \text{(II-12)}$$

$$H\psi_f(x') = \varepsilon_f\psi_f(x') \qquad \text{(II-13a)}$$

$$H = \sum_{i=2}^{Z}\left(H_K^i - \frac{(Z-1)e^2}{r_i}\right) + \sum_{i=2}^{Z}\sum_{j>i}^{Z}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(II-13b)}$$

$\psi_f(x')$ décrit un état d'énergie ε_f du système des $Z - 1$ électrons restant, en interaction dans le champ coulombien du noyau de charge $Z - 1$.

L'énergie totale du système dans l'état final (II-10) est $W + \varepsilon_f + q_\nu$.

d) Calcul des probabilités de transition. — Nordheim et Yost [31] ont montré que dans le calcul des éléments de matrice $\mathcal{H}_\beta$ il était possible de remplacer $\mathcal{H}_\beta = \sum_{i=1}^{Z}\sum_{k=1}^{A} H_\beta^{ik}$ par $\sqrt{Z(A - Z)}\sum_{i=1}^{Z'} H_\beta^{ik}$ en supposant que c'était le $k^{\text{ième}}$ nucléon qui se transformait et que chaque nucléon était dans un état de charge déterminé pourvu que les fonctions propres de l'état initial et final respectivement soient convenablement antisymétrisées et normalisées. Nous admettrons ici ce résultat et nous écrirons :

$$\mathcal{H}_\beta = \sum_{i=1}^{Z} H_\beta^{i\,'}$$

en supposant que c'est un nucléon bien déterminé de coordonnées $\breve{x}, \breve{\tau}_3$ qui se transforme.

Une remarque simplificatrice analogue concernant les leptons peut être faite. Nous avons supposé au paragraphe précédent que dans l'état final c'était le lepton 1 qui est dans l'état neutrino. Nous devons cependant en toute rigueur décrire l'état initial et final du système par des fonctions $\Phi_0(1, 2 \ldots Z)$ et $\Phi_f(1, 2 \ldots Z)$ complètement antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées d'espace, de spin et de spin isotopique 1, 2, ... Z des Z leptons. De plus la constante de normalisation de ces fonctions doit être la même. Nous supposerons :

$$\int \Phi_0^*(1, 2, \ldots Z)\Phi_0(1, 2, \ldots Z)d1, d2 \ldots dZ = 1$$
$$\int \Phi_f^*(1, 2, \ldots Z)\Phi_f(1, 2, \ldots Z)d1, d2 \ldots dZ = 1$$

(Lorsque apparaissent des fonctions du spectre continu on normalisera en différentielles propres).

Cependant dans l'état final Φ_f, un des leptons est dans l'état neutrino et les variables correspondantes se séparent dans l'hamiltonien réduit $\mathcal{H}_0$. On peut donc écrire Φ_f sous la forme complètement antisymétrique suivante :

$$\Phi_f(1, 2, \ldots Z) = \sum_{j=1}^{Z}(-1)^{j+1}\varphi_\nu(x_j, \sigma_j)\psi_f(x_1, \sigma_1; x_2, \sigma_2; \ldots x_{j-1}, \sigma_{j-1}; x_{j+1}, \sigma_{j+1} \ldots x_Z\sigma_Z)\beta(j)\alpha(1)\alpha(2) \ldots \alpha(j-1)\alpha(j+1) \ldots \alpha(Z)$$

où ψ_f est une fonction complètement antisymétrique par rapport aux coordonnées d'espace et de spin x_i, σ_i. Nous omettrons par la suite pour simplifier l'écriture d'écrire les variables σ.

Si l'on suppose que $\int \varphi_\nu^*(x_1)\varphi_\nu(x_1)dx_1 = 1$ il faut pour satisfaire à la condition de normalisation sur Φ_f que :

$$\int \psi_f^*(x')\psi_f(x')dx' = \frac{1}{Z}.$$

Considérons maintenant dans l'élément de matrice de $\mathcal{H}_\beta$ le terme H_β^j. Il ne donnera de contribution non nulle, après sommation sur les spins isotopiques des leptons qu'avec le terme en $\varphi_\nu(x_j)$ de Φ_f. On vérifie d'autre part que tous les termes de H_β^i donnent une contribution égale. L'élément de matrice de $\mathcal{H}_\beta$ cherché sera égal à Z fois l'élément de matrice obtenu en remplaçant $\mathcal{H}_\beta$ par H_β^1 et Φ_f par le terme en $\varphi_\nu(x_1)$ de son développement.

Si l'on pose :

$$\int \psi_f^*(x')\psi_f(x')dx' = 1$$

au lieu de $1/Z$ comme précédemment la probabilité de transition par unité de temps $P_{0\to f}$ du système depuis l'état initial (II-7) jusqu'à l'état final (II-10) sera :

$$P_{0\to f} = \frac{2\pi}{\hbar} Z \left| \int V^*(\breve{x}, \breve{\tau}^3 = -1)\psi_f^*(x')\varphi_\nu^*(x_1)\beta^*(1)\alpha^*(1)\alpha^*(2) \dots \alpha^*(Z) H_\beta^1 \right.$$
$$\left. \times U(\breve{x}, \breve{\tau}_3 = 1)\psi_0(x)\alpha(1)\alpha(2) \dots \alpha(Z) d\breve{\tau} d\breve{x} d\tau dx \right|^2.$$

Après sommation sur $d\breve{\tau}$, $d\tau$ et dx_1, en utilisant la définition (II-2) de H_β^1, $P_{0\to f}$ s'écrit :

$$P_{0\to f} = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 Z \left| \int V^*(\breve{x})\varphi_\nu^*(x_1 = \breve{x})\breve{O}O^1 I_f(x_1 = \breve{x})U(\breve{x})d\breve{x} \right|^2 \quad \text{(II-14}a\text{)}$$

avec :

$$I_f(x_1) = \int \psi_f^*(x')\psi_0(x_1, x')dx'. \quad \text{(II-14}b\text{)}$$

§ 3. Conservation de l'énergie en capture e. — Il résulte du calcul de la probabilité de transition par unité de temps par la méthode des perturbations que $P_{0\to f}$ n'est différent de zéro que si l'énergie est conservée entre l'état initial et l'état final, c'est-à-dire si :

$$W_0 + \varepsilon_0 = q_\nu + \varepsilon_f. \quad \text{(II-15)}$$

Recul du noyau. — En écrivant l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ nous avons supposé fixe le centre du noyau dont on peut admettre qu'il coïncide avec

le centre de gravité du système de particules considéré. L'équation (II-15) exprime donc la conservation de l'énergie dans le système du centre de gravité. La conservation de l'énergie dans le système du laboratoire s'écrira en ajoutant l'énergie de recul du noyau dans l'état final :

$$W_0 + \varepsilon_0 = q_\nu + \varepsilon'_f + E_R$$

et l'on montre aisément que E_R est approximativement donné par la formule :

$$E_R \# \frac{536 \cdot 10^{-6}}{M} (W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon'_f)^2 \text{ Mev.}$$

M étant la masse du noyau en unités de masse atomique, les énergies étant exprimées en Mev.

Les valeurs les plus élevées de l'énergie de recul sont obtenues pour les noyaux légers et des énergies W_0 relativement grandes.

Conditions énergétiques. — Si $\mu_0 c^2$ est la masse au repos du neutrino il faut, pour que la transition vers l'état f soit possible, que :

$$W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f \geqslant \mu_0 c^2.$$

L'ensemble des états f vers lesquels la transition peut se faire est donc limité par la condition :

$$\varepsilon_f \leqslant W_0 + \varepsilon_0 - \mu_0 c^2.$$

§ 4. Conséquences des formules du paragraphe 2. — Le calcul de $P_{0\to f}$ (II-14*a*) requiert le calcul préalable de $I_f(x_1)$ (II-14*b*).

Nous utiliserons pour décrire les états initiaux et finaux du cortège la notion approchée d'états individuels pour les électrons dans un champ central (cf. chap. I[er]). Un électron du cortège sera représenté par une fonction $u_i(x_i)$ produit d'une fonction d'espace et d'une fonction propre du spin si l'on néglige les interactions de spin entre les électrons. Les fonctions ψ_0 et ψ_f complètement antisymétrisées et normalisées à l'unité sont des déterminants construits à partir des fonctions propres individuelles et l'on peut développer ψ_0 sous la forme :

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{Z}} \left\{ u_z(x_1) U_z(x') + \ldots u_z(x_1) U_z(x') \right\}$$

avec :

$$\int u_i^*(x_1) u_j(x_1) dx_1 = \delta_{ij} \qquad \text{et} \qquad \left| \int U_i^*(x') U_j(x') dx' \right| = \delta_{ij}.$$

$U_i(x')$ est proportionnel au mineur du déterminant correspondant à la fonction $u_i(x_1)$.

On a alors :

$$I_f(x_1) = \frac{1}{\sqrt{Z}} \sum_{i=1}^{Z} u_i(x_1) \int \psi_f^*(x') U_i(x') dx'.$$

Dans la théorie usuelle de la capture *e* on ne tient pas compte de la non-orthogonalité des états initiaux et finaux du cortège due au changement de charge du noyau de Z à Z — 1, ce qui revient à supposer que ψ_f appartient à l'ensemble des fonctions U_i. $I_f(x_1)$ se réduit alors à un seul terme, $\frac{1}{\sqrt{Z}} u_i(x_1)$, et la formule (II-14*a*) dans ce cas est alors identique à la formule habituelle [1] donnant la probabilité de capture dans l'état u^i.

Dans la théorie usuelle les états finaux occupés par les électrons sont nécessairement les états initiaux moins l'état, représenté par la fonction u_i de l'électron capturé.

Ici, au contraire, l'état final du cortège peut être l'un quelconque des états propres de l'hamiltonien H (II-13*b*) parmi lesquels figureront des états où un ou plusieurs électrons seront dans un état du spectre continu, correspondant ainsi à l'éjection d'électrons négatifs simultanée au phénomène de capture. De plus, par suite de l'effet d'échange entre les électrons, la transition vers un des états stationnaires de l'atome final peut s'interpréter comme résultant de la capture *e* de différents électrons atomiques initiaux avec des amplitudes de probabilité différentes. Les expressions, probabilités de capture K, L, ... n'ont qu'une signification physique approchée. Cependant il est intuitivement évident que les corrections apportées ici seront les plus importantes pour les atomes légers pour lesquels la variation relative de Z, de Z à Z — 1 lors de la capture *e* est la plus grande.

Application au ^{7}Be. — Nous avons appliqué [32] les résultats précédents au calcul de la probabilité de désintégration par capture *e* de l'atome neutre de ^{7}Be dans l'état fondamental. La transition est permise (cf. chap. Ier, p. 14).

Nous représenterons l'état initial $(1s)^2(2s)^2$ par une fonction $\psi_0(x)$ de la forme :

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_P (-1)^P K_+(a) K_-(b) L_+(c) L_-(d)$$

où a, b, c, d représentent une permutation d'ordre P des variables x_1, x_2, x_3, x_4.

K_+, K_-, L_+, L_- sont les fonctions propres des états 1*s* et 2*s* de spin + et — du béryllium dans l'état fondamental (chacune représente symboliquement le produit d'une fonction d'espace par une fonction propre de spin).

Les états *f* que nous devons envisager appartiennent à l'ensemble des états propres du cortège électronique de l'atome neutre de lithium.

Dans la théorie usuelle de la capture *e* la probabilité totale de capture se décompose en une somme de deux termes seulement :

$$P = P_K + P_L.$$

A P_K correspond l'état excité $(1s)(2s)^2$, à P_L l'état fondamental $(1s)^2 2s$. Ces deux états seront dans notre calcul les états *f* les plus probables.

a) f *est l'état fondamental* $(1s)^2 2s$. — Nous devons envisager deux types de fonctions $\psi_{f_0}(x_2, x_3, x_4)$:

$$\psi^+_{f_0} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_Q (-1)^Q K^0_+(\alpha) K^0_-(\beta) L^0_+(\gamma)$$

$$\psi^-_{f_0} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_Q (-1)^Q K^0_+(\alpha) K^0_-(\beta) L^0_-(\gamma).$$

Considérons d'abord $\psi^+_{f_0}$:

$$I^+_{f_0}(x_1) = \frac{1}{\sqrt{24 \times 6}} \int \left[\sum_Q (-1)^Q K^0_+(\alpha) K^0_-(\beta) L^0_+(\gamma) \right]^* \left[\sum_P (-1)^P K_+(a) K_-(b) L_+(c) L_-(d) \right] d2d3d4.$$

Posons :

$$A_0 = \int K^{0*}(x) K(x) dx \qquad a_0 = \int K^{0*}(x) L(x) dx$$

$$B_0 = \int L^*_0(x) L(x) dx \qquad b_0 = \int L^*_0(x) K(x) dx.$$

Après sommation sur les spins des électrons 2, 3, 4, on obtient :

$$I_+(x_1) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left\{ L_-(x_1)(A_0^2 B_0 - A_0 a_0 b_0) + K_-(x_1)(a_0^2 b_0 - A_0 B_0 a_0) \right\}.$$

Dans le calcul de $P_{0 \to f}$, à la fonction $\psi^+_{f_0}$ correspond pour le neutrino un signe bien déterminé, le signe — pour une interaction de Fermi, le signe + pour une interaction de Gamow-Teller.

L'intégrale $I^-_{f_0}(x_1)$ s'obtient en remplaçant dans $I^+_{f_0}(x_1)$, $K_-(x_1)$ et $L_-(x_1)$ par $K_+(x_1)$ et $L_+(x_1)$ et correspond dans le calcul de $P_{0 \to F_0}$ à un neutrino émis de signe opposé.

La probabilité de transition vers l'état $(1s)^2 2s$ lors d'une transition permise est donnée par :

$$P_{0 \to F_0} = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 2 \left| \int \varphi^*_\nu(x) V^*(x) U(x) [(A_0^2 B_0 - A_0 a_0 b_0) L(x) + (a_0^2 b_0 - A_0 B_0 a_0) K(x)] dx \right|^2$$

Si l'on pose $A_0 = B_0 = 1$ et $a_0 = b_0 = 0$, c'est-à-dire si l'on néglige l'inorthogonalité des états initiaux et finaux, $P_{0\to F_0}$ se réduit à l'expression usuelle de la probabilité de capture L.

Si on laisse à part des facteurs qui sont les mêmes pour tous les états f, $P_{0\to F_0}$ est proportionnelle à :

$$P_{0\to F_0} \sim (W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_{f_0})^2[(A_0^2B_0 - A_0a_0b_0)L(R) + (a_0^2b_0 - A_0B_0a_0)K(R)]^2$$

Le calcul des défauts d'orthogonalité A_0, B_0, a_0, b_0, pour être significatif, ne peut être fait avec des fonctions d'onde individuelles trop approchées. En particulier les fonctions K et L du Be doivent être orthogonales, de même que les fonctions K_0 et L_0 du lithium. Les fonctions de Hartree ne satisfont pas à cette condition. Nous avons utilisé les fonctions analytiques de Duncanson et Coulson [7] qui résultent d'un calcul variationnel et sont orthogonales. Nous avons obtenu :

$$A_0 = 0{,}964 \qquad B_0 = 0{,}892 \qquad a_0 = -0{,}130 \qquad b_0 = 0{,}063$$

avec :

$$K(R) = 14{,}64 \qquad \text{et} \qquad L(R) = 2{,}68$$

On obtient alors :

$$(A_0^2B_0 - A_0a_0b_0)L(R) = 2{,}24$$
$$(a_0^2b_0 - A_0B_0a_0K)(R) = 1{,}65$$

Une contribution non négligeable (> 50 o/o) à la transition vers l'état fondamental $(1s)^2 2s$ est fournie par la capture d'un électron K avec transition simultanée d'un électron L vers l'état K. Il est donc important dans ce cas de tenir compte de l'effet d'échange, lequel ne peut être introduit que si l'on tient compte du changement de Z.

On a ainsi :

$$P_{0\to F_0} \sim (W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_{f_0})^2 \times 15{,}13$$

alors que la théorie ordinaire donne :

$$P_L \sim (W_0 + W_L^*)^2 \times 7{,}18.$$

b) f *est l'état* $(1s)(2s)^2$. — Nous envisagerons les deux types de fonctions $\psi_{f_1}(x_2x_3x_4)$:

$$\psi_{f_1}^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_Q(-1)^Q K_+^1(\alpha)L_+^1(\beta)L_-^1(\gamma)$$
$$\psi_{f_1}^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_Q(-1)^Q K_-^1(\alpha)L_+^1(\beta)L_-^1(\gamma)$$

et l'on obtient :

$$P_{0\to F_1} \sim (W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_{f_1})^2[(A_1B_1^2 - B_1a_1b_1)K(R) + (a_1b_1^2 - A_1B_1b_1)L(R)]^2.$$

Il n'existe pas pour décrire les états excités du lithium de fonctions dont la précision est comparable à celle des fonctions de Duncanson et Coulson.

Nous avons supposé que l'état $1s$ était convenablement décrit par une fonction hydrogénoïde avec $Z = 3$.

On obtient dans ces conditions :

$$A_1 = 0{,}985 \qquad a_1 = -0{,}079.$$

Calculons les Z_{eff} de Slater [4] pour les différents états ($1s$) et ($2s$) :

	$1s$	$2s$
Li $(1s)^2(2s)$	2,69	1,30
Li $(1s)(2s)^2$ . . .	3	1,80
Be $(1s)^2(2s)^2$	3,69	1,95

La comparaison des Z_{eff} montre que le défaut d'orthogonalité des états $(1s)(2s)^2$ du Li et $(1s)^2(2s)^2$ du Be doit être moindre que celui des états $(1s)^2(2s)$ du Li et $(1s)^2(2s)^2$ du Be.

Nous admettrons donc les inégalités :

$$A_1 > A_0, \qquad B_1 > B_0 \qquad |a_1| < |a_0| \qquad |b_1| < |b_0|.$$

Nous pouvons alors négliger dans le calcul de $P_{0 \to F_1}$, $B_1 a_1 b_1$ devant $A_1 B_1^2$ et $a_1 b_1^2$ devant $A_1 B_1 b_1$ qui représentent des corrections de l'ordre du centième au maximum. De même $A_1 B_1 b_1 L(R)$ est inférieur à 2/100 de $A_1 B_1^2 K(R)$. Il reste donc le seul terme $A_1 B_1^2 K(R)$ et l'on a :

$$A_1 B_0^2 K(R) < A_1 B_1^2 K(R) < A_1 K(R)$$
$$137 < \{ A_1 B_1^2 K(R) \}^2 < 208.$$

La probabilité de transition vers l'état $(1s)(2s)^2$ est essentiellement due à la capture d'un électron K.

Nous avons vu au chapitre premier que la valeur de W_0 était telle que le rapport $\frac{(W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_{f_0})^2}{(W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_{f_1})^2}$ était très voisin de l'unité. On obtient alors :

$$0{,}073 < \frac{P_{0 \to F_0}}{P_{0 \to F_1}} < 0{,}11.$$

La théorie ordinaire donne :

$$\frac{P_L}{P_K} = \frac{7{,}18}{214{,}6} = 0{,}033.$$

Le rapport P_L/P_K est donc entre 2,2 et 3,3 fois plus grand que celui prévu par la théorie ordinaire où l'on néglige l'effet du changement de charge du noyau et l'échange entre les électrons.

Pour calculer la probabilité totale de désintégration par capture *e* de l'atome neutre de Be dans son état fondamental il faut faire la somme des $P_{0\to F}$ sur l'ensemble des états propres du ^{7}Li. Une règle de sélection s'introduit, et à l'approximation non relativiste valable pour cette petite valeur de Z, les états individuels seront toujours des états *s*.

Cependant la probabilité $P_{0\to F}$ décroît rapidement avec l'énergie d'excitation. La contribution la plus importante provient de l'état (1*s*)(2*s*)(3*s*) du lithium et l'on obtient approximativement :

$$P_{0\to F_3} \sim 4 \mid A_3B_3C_3 \mid^2 K^2(R)$$

où :

$$C_3 = \int L_{B_e}(x) M^*_{Li}(x) dx \text{ est } < 1/10.$$

Cette probabilité est ainsi inférieure au centième de la probabilité de capture K.

La vérification expérimentale de ces résultats, en particulier celle de la valeur de P_L/P_K semble difficile dans le cas du Be car la capture L aboutissant à l'état fondamental de l'atome de lithium n'est suivie d'aucun rayonnement X caractéristique.

Extension des résultats aux atomes plus lourds. — L'extension des calculs précédents à des atomes plus lourds que le ^{7}Be devient rapidement très compliquée lorsque le nombre des électrons augmente. D'autre part on ne dispose pas d'un ensemble de fonctions d'onde individuelles suffisamment précis pour ces calculs d'inorthogonalité. L'emploi de fonctions hydrogénoïdes avec un Z_{eff} donne, même dans le cas du Be, des résultats qualitativement inexacts lorsqu'on tient compte de l'effet d'échange, car les fonctions K et L pour un état donné de l'atome ne sont pas orthogonales. Nous ne pouvons donc qu'essayer, à l'aide des résultats sur le ^{7}Be, de voir quel serait l'effet qualitatif des formules précédentes.

Nous appellerons capture K et capture L les transitions aux états de l'atome final où tous les états occupés sont ceux de l'atome initial moins un état 1*s* ou 2*s* respectivement.

L'effet d'échange reste négligeable en capture K et la probabilité de capture K est alors proportionnelle à :

$$\prod_{i=i}^{Z-1} \left| \int u_i^*(Z-1) u_i(Z) \right|^2 K^2(R)$$

où $u_i(Z)$ est la fonction d'onde d'un électron de l'atome initial dans l'état *i*.

L'effet d'échange devient négligeable en capture L car un terme du

genre $\int K^2(Z-1)L(Z)$ diminue quand Z augmente, c'est-à-dire quand la variation relative de charge du noyau lors de la capture diminue, et que d'autre part $\frac{K^2(R)}{L^2(R)}$ diminue également.

La probabilité de capture L est alors proportionnelle à une expression analogue à la probabilité de capture K où l'on a remplacé $K^2(R)$ par $L^2(R)$. La capture L et la capture K sont donc l'une et l'autre moins probables que ne le prévoit la théorie ordinaire mais le rapport P_L/P_K est peu modifié par l'effet du changement de charge du noyau. Pour ^{37}Ar, en effet, la valeur expérimentale de P_L/P_K est en bon accord avec la valeur donnée par la théorie usuelle ; tous les nuclides, autres que le Be^7, se transformant par capture *e* sont plus lourds que ^{37}Ar ; les valeurs quelquefois trop élevées observées pour P_L/P_K ne peuvent donc être expliquées par l'effet du changement de charge du noyau sur le cortège électronique.

CHAPITRE III

INTERVENTION DES ÉLECTRONS ATOMIQUES EN ÉMISSION β

§ **1. Introduction.** — Nous avons étudié aux chapitres Ier et II le rôle joué par les électrons atomiques dans le phénomène de capture *e*. Ce rôle essentiel est dû à l'existence d'une interaction de contact « du type β » existant entre les nucléons et les électrons du cortège, interaction qui peut donner lieu à la transition nucléaire $(A, Z) \rightarrow (A, Z-1)$ accompagnée de la disparition d'un de ces électrons avec émission d'un neutrino.

En radioactivité β, cette interaction spécifique des désintégrations électroniques est supposée existant entre les nucléons et un électron annihilé et provoque simultanément la transition $(A, Z) \rightarrow (A, Z \pm 1)$ et la création d'une paire électron-neutrino. Les électrons du cortège ne jouent donc plus dans ce phénomène le rôle essentiel et la théorie de l'émission β a pu être développée par Fermi [30] et ses continuateurs, en bon accord avec les résultats expérimentaux, en supposant implicitement le noyau émetteur dépouillé d'électrons périphériques. Cependant il existe entre les électrons du cortège et, d'une part, l'électron émis, d'autre part, les protons du noyau des interactions de nature électromagnétique pouvant donner lieu à des phénomènes secondaires [33], simultanés à l'émission β, liés à l'existence des électrons de l'atome.

Nous nous sommes proposé d'étudier comment la présence de ces

électrons modifiait la distribution spectrale des électrons émis, et quelles transitions pouvait induire dans le cortège l'émission d'une particule chargée par le noyau.

Nous avons repris la théorie de l'émission β dans un cadre théorique analogue à celui développé au chapitre II pour la capture e. Nous nous sommes limité dans ce travail à une approximation non relativiste en considérant seulement les interactions coulombiennes entre particules chargées.

§ 2. Calcul de la probabilité d'émission β en présence du cortège électronique. — *a*) ÉMISSION β^-. — On admet actuellement que l'émission β^- correspond à la transformation d'un neutron N du noyau en proton P avec émission d'un électron négatif e et d'un neutrino ν :

$$N \rightarrow P + e + \nu.$$

On peut rendre ce schéma plus symétrique si l'on suppose que c'est un antineutrino et non pas un neutrino qui est émis. Le neutrino n'ayant ni charge ni moment magnétique, neutrino et antineutrino sont indiscernables et cette hypothèse est physiquement indifférente. D'après l'interprétation des états à énergie négative de l'équation de Dirac la création d'un antineutrino correspond à la disparition d'un neutrino $\bar{\nu}$ dans un état de masse négative et l'émission β^- apparaît alors comme la disparition de deux particules et la création de deux autres :

$$N + \bar{\nu} \rightarrow P + e. \qquad \text{(III-1)}$$

Si l'on admet enfin que le neutron et le proton sont deux états possibles du nucléon, le neutrino et l'électron deux états possibles du lepton, le processus élémentaire d'émission β^- conserve le nombre de particules lourdes et légères respectivement. On peut alors calculer par une méthode calquée sur celle utilisée au chapitre II pour la capture e la probabilité de transition par émission β^- de l'atome neutre de numéro atomique Z vers un état stationnaire quelconque du système des $Z + 1$ électrons négatifs finaux dans le champ du noyau de charge $Z + 1$.

Cette probabilité $P_{i \rightarrow f}$ est alors :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} g^2(Z+1) \left| \int V^*(x) I_f(x_1 = \breve{x}) \breve{O} O^1 \varphi_i(x_1 = \breve{x}) U(\breve{x}) d\breve{x} \right|^2 \qquad \text{(III-2}a\text{)}$$

avec :

$$I_f(x_1) = \int \Psi_f^*(x_1, x') \psi_0(x') dx'. \qquad \text{(III-2}b\text{)}$$

$U(x)$ et $V(x)$ décrivent les états initiaux et finaux du noyau d'énergies $W + W_0$ et W respectivement.

$\psi_0(x')$ décrit les Z électrons du cortège dans l'état initial d'énergie ε_0 et vérifie les équations :

$$H_0(Z)\psi_0(x') = \varepsilon_0\psi_0(x'). \qquad \text{(III-3}a\text{)}$$

$$H_0(Z) = \sum_{i=2}^{Z+1}\left(H_K^i - \frac{Zc^2}{r_i}\right) + \sum_{i=2}^{Z+1}\sum_{j>i}^{Z+1}\frac{e^2}{r_{ij}}. \qquad \text{(III-3}b\text{)}$$

$\varphi_i(x_1)$ représente le lepton 1 dans un état neutrino d'énergie négative $-q_i$.

Enfin $\Psi_f(x)$ décrit un état d'énergie $\mathcal{E}_f$ du système des Z électrons initiaux et de l'électron émis par le noyau en interaction dans le champ coulombien du noyau de charge Z + 1 :

$$H\Psi_f(x) = \mathcal{E}_f\Psi_f(x) \qquad \text{(III-4}a\text{)}$$

$$H = \sum_{i=1}^{Z+1}\left(H_K^i - \frac{(Z+1)e^2}{r_i}\right) + \sum_{i=1}^{Z+1}\sum_{j>i}^{Z+1}\frac{e^2}{r_{ij}}. \qquad \text{(III-4}b\text{)}$$

Pratiquement la précision du calcul de $P_{i\to f}$ est limitée par l'impossibilité de résoudre exactement les équations définissant $\psi_0(x')$ et $\Psi_f(x)$ et la nécessité de remplacer ces fonctions par des fonctions approchées. Les approximations utilisées dépendent en particulier de l'énergie $\mathcal{E}_f$ attribuée à l'état final $\Psi_f(x)$.

Création e. — Parmi les états $\Psi_f(x)$ existent ceux qui décrivent les Z + 1 électrons finaux liés dans le champ coulombien du noyau final, aucun électron ne sortant de l'atome. Ce cas particulier d'émission β^- a été désigné sous le nom de création *e* et avait été suggéré [34] pour expliquer l'existence de radioéléments émetteurs β^- pour lesquels on n'observait que peu ou pas d'électrons de désintégration. La probabilité de création *e* a été calculée par M. Jean [11] de façon très analogue à la probabilité de capture *e* en négligeant l'effet du changement de charge du noyau sur les électrons atomiques. La présence du cortège électronique intervient dans ce phénomène par le jeu du principe d'exclusion pour réduire considérablement la probabilité de création d'un électron dans un état lié. Il a par ailleurs été montré [35] que la probabilité de création *e*, comme la probabilité de capture *e*, peut être influencée par l'état chimique de la substance radioactive ; le rapport de la probabilité de création K à la probabilité d'émission β^- est de 0,0035 pour le tritium moléculaire et de 0,0065 pour le tritium atomique.

Cependant si l'on suppose que l'état initial est l'atome neutre de numéro atomique Z dans son état fondamental (ou très peu excité), la création *e* est négligeable devant l'émission β^- proprement dite pour tous les émetteurs β connus. La création *e* ne peut devenir le phénomène essentiel que si l'énergie W_0 cédée par le noyau est très

voisine de $m_0c^2 + \mu_0c^2$ mais alors les périodes correspondantes sont si longues ($\sim 10^{10}$ ans) que le phénomène de radioactivité risque de passer inaperçu. Ces résultats montraient [11] que l'on ne pouvait pas expliquer par la création *e* seule l'existence des radioéléments Ac, RaD, MsThI, pour lesquels on n'observait pas d'électrons émis car les vies moyennes de ces corps sont beaucoup trop courtes. La mise en évidence récente du spectre du RaD [36] permet de penser que pour Ac et MsThI ce sont aussi les difficultés expérimentales qui n'ont pas permis de distinguer les électrons d'un spectre dont l'énergie maxima est basse.

Il paraît donc pour l'instant inutile, pour ce phénomène peu important dont l'ordre de grandeur de la probabilité est correctement donné par les calculs de M. Jean, de discuter les corrections apportées lorsqu'on tient compte de l'effet du changement de charge du noyau sur les électrons périphériques bien que les conséquences de l'effet d'échange puissent être notables pour les atomes légers comme en capture *e*.

Emission β⁻ proprement dite. Approximation de Fermi. — L'émission β^- proprement dite correspond à des états $\Psi_f(x)$ qui décrivent Z électrons liés dans le champ du noyau final et un électron qui sort de l'atome. Si les Z électrons initiaux sont dans l'état fondamental, l'on aura à envisager les états Ψ_f où les électrons liés peuvent être dans un état excité quelconque de l'atome final, c'est-à-dire la probabilité d'excitation du cortège sous l'effet de l'émission d'un électron négatif par le noyau. Nous étudierons plus loin les approximations que l'on peut utiliser pour décrire dans ce cas les fonctions $\Psi_f(x)$.

L'approximation utilisée par Fermi pour décrire l'émission β^- revient à poser dans l'hamiltonien (III-4*b*) : $\frac{e^2}{r_{1i}} = \frac{e^2}{r_i}$. $H(x_1, x')$ s'écrit alors $H_0(x') + H_K^1 - \frac{(Z+1)e^2}{r_1}$ et les variables x_1 et x' respectivement se séparent.

L'intégrale (III-2*b*) n'est différente de zéro que si $\Psi_f(x_1, x') = \psi_0(x')\varphi_{K'}(x_1)$ où $\varphi_{K'}(x_1)$ décrit un électron d'énergie $K' = \mathcal{E}_f - \varepsilon_0$ dans le champ du noyau de charge Z + 1. $I_f(x_1)$ se réduit alors à $\varphi_K(x_1)$.

Cette approximation est équivalente au calcul de la probabilité d'émission d'un électron négatif d'énergie K′ par un noyau nu qui cède l'énergie W_0 et revient à supposer implicitement que le cortège électronique n'est pas modifié lors de l'émission β^-.

b) Emission β^+. — Le processus élémentaire d'émission β^+ correspond à la transformation d'un proton P du noyau en neutron N avec émission d'un électron positif e^+ et d'un neutrino :

$$P \rightarrow N + e^+ + \nu.$$

Comme en émission β^-, on rend habituellement ce schéma plus symétrique en interprétant la création d'un électron positif comme la disparition d'un électron négatif dans un état d'énergie négative. Cependant, même dans la théorie ordinaire de l'émission β^+ on ne peut pas utiliser rigoureusement cette interprétation quand on tient compte du champ coulombien du noyau et l'on doit, assez artificiellement, envisager dans l'état initial un état d'énergie négative dans le champ du noyau final. Il a été montré que le résultat du calcul de la probabilité d'émission β^+ s'obtient en remplaçant dans les formules donnant la probabilité d'émission β^-, le paramètre Z' qui représente la charge du noyau final par $-Z'$.

Nous admettrons ici par analogie que la probabilité de transition par émission β^+ de l'atome neutre de numéro atomique Z vers un état stationnaire quelconque du système des Z électrons négatifs initiaux et de l'électron positif créé en interaction dans le champ du noyau de charge $Z-1$ est donnée par la formule (III-2) divisée par $Z+1$, la fonction $\Psi_f(x)$ étant dans ce cas fonction propre de l'hamiltonien :

$$H = H_K^1 + \frac{(Z-1)c^2}{r_1} - \sum_{i=2}^{Z+1} \frac{e^2}{r_{1i}} + \sum_{i=2}^{Z+1}\left(H_K^i - \frac{(Z-1)c^2}{r_i}\right) + \sum_{i=2}^{Z+1}\sum_{j>i}^{Z+1}\frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{(III-5)}$$

$\Psi_f(x)$ doit être normalisée à l'unité et complètement antisymétrique par rapport aux coordonnées d'espace et de spin des électrons $2, 3 \ldots Z+1$.

§ 3. Conservation de l'énergie en émission β. — Il résulte du calcul de la probabilité de transition par unité de temps par la méthode des perturbations que $P_{i\to f}$ n'est différent de zéro que si l'énergie est conservée entre l'état initial et l'état final, c'est-à-dire si :

$$W_0 + \varepsilon_0 = \mathcal{E}_f + q_i. \quad \text{(III-6}a\text{)}$$

$\mathcal{E}_f$, rappelons-le, est l'énergie d'un état stationnaire du système formé par les Z électrons présents initialement et l'électron créé, dans le champ coulombien du noyau final.

Parmi ces états stationnaires, considérons ceux que l'on peut décrire approximativement en disant que Z électrons restent liés et qu'un électron sort de l'atome. Lorsque l'électron est loin de l'atome émetteur son interaction coulombienne avec les électrons du cortège est négligeable et l'on peut mesurer séparément son énergie K et celle ε_f des électrons liés dont la somme est très peu différente de $\mathcal{E}_f$.

L'équation (III-6a) peut alors s'écrire :

$$W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f = K + q_i. \quad \text{(III-6}b\text{)}$$

ε_f est l'une des énergies propres des Z électrons liés dans le champ coulombien du noyau final.

a) Recul du noyau. — L'équation (III-6*a*) exprime la conservation de l'énergie dans le système du centre de gravité. La conservation de l'énergie dans le système du laboratoire s'écrira en ajoutant l'énergie cinétique du noyau de recul dans l'état final :

$$W_0 + \varepsilon_0 = \mathcal{E}_f + q_i + E_R.$$

Pour une valeur donnée de $W_0 + \varepsilon_0$, E_R dépend de q_i et de $\mathcal{E}_f$, c'est-à-dire qu'à un spectre β donné correspond un spectre de recul pour le noyau [37] dont la forme dépend de la corrélation angulaire électron neutrino mais dont l'énergie maxima, correspondant à $q_i = 0$ est dans tous les cas donnée approximativement par la formule :

$$E_{R\,max} \# \frac{536.10^{-6}}{M} (W_0'^2 - 0{,}26) \text{ Mev}.$$

M étant la masse du noyau en unités de masse atomique, et W_0' l'énergie totale maxima des électrons du spectre β ($W_0'^2 \geqslant 0{,}26$).

Les valeurs les plus élevées de l'énergie de recul sont obtenues pour les noyaux légers et des énergies W_0' relativement grandes. C'est le cas du ^{12}B par exemple ($W_0' \sim 12$ Mev) pour lequel l'énergie de recul peut atteindre 7 kev. Il s'agit là d'un cas extrême et pour un noyau moyennement lourd ($M \sim 100$), E_R reste inférieure à 200 ev pour des énergies $W_0' < \sim 6$ Mev, c'est-à-dire négligeable devant W_0.

b) Conditions énergétiques. — Si $\mu_0 c^2$ est la masse au repos du neutrino il faut, pour que la transition $i \rightarrow f$ soit énergétiquement possible que q_i soit $\geqslant \mu_0 c^2$. L'ensemble des états f vers lesquels la transition peut se faire est donc limité d'après (III-6*a*) par la condition :

$$\mathcal{E}_f \leqslant W_0 + \varepsilon_0 - \mu_0 c^2.$$

L'atome considéré sera stable vis-à-vis de l'émission β s'il n'existe pas d'états f satisfaisant à cette condition.

Emission β^-. — L'état f de plus basse énergie $\mathcal{E}_0$ est l'état fondamental de l'atome neutre de numéro atomique Z + 1. Pour que le noyau (A, Z) d'énergie $W + W_0$ puisse se transformer en l'isobare (A, Z + 1) d'énergie W il est nécessaire que :

$$W_0 + \varepsilon_0 \geqslant \mathcal{E}_0 + \mu_0 c^2. \qquad \text{(III-7)}$$

Ecrivons l'énergie totale ε_0 du cortège dans l'état initial sous la forme :

$$\varepsilon_0 = Z m_0 c^2 - E_B(Z).$$

m_0c^2 est la masse au repos de l'électron et $E_B(Z)$ l'énergie de liaison des électrons de l'atome neutre de numéro Z :

$$\mathcal{E}_0 = (Z + 1)m_0c^2 - E_B(Z + 1).$$

Posons :

$$E_B(Z + 1) = E_B(Z) + \Delta E(Z) + I_{Z-1}$$

I_{Z-1} désignant le premier potentiel d'ionisation de l'atome neutre de numéro $Z + 1$ ($I_{Z+1} < \sim 15$ ev). $\Delta E(Z)$ représente la différence positive d'énergie de liaison de Z électrons dans les états fondamentaux des atomes (Z) et (Z + 1) respectivement. L'inégalité (III-7) s'écrit alors :

$$W_0 \geqslant \mu_0c^2 + m_0c^2 - \Delta E(Z) - I_{Z+1}.$$

Le cas où $\mathcal{E}_f = \mathcal{E}_0$ correspond à la création *e*.

Lorsqu'un électron sort de l'atome on peut mesurer séparément son énergie K et l'énergie ε_f des autres électrons dont la somme est $\mathcal{E}_f$, quand l'électron est suffisamment loin de l'atome. L'énergie minima $\mathcal{E}_f$ pour une émission β^- proprement dite correspondra à $K_f = m_0c^2$ et $\varepsilon_f = Zm_0c^2 - E_B(Z) - \Delta E(Z)$.

Pour que l'*émission* β^- puisse avoir lieu il est nécessaire que :

$$W_0 \geqslant \mu_0c^2 + m_0c^2 - \Delta E(Z).$$

Emission β^+. — Pour que l'émission β^+ soit énergétiquement possible il faut que :

$$W_0 + \varepsilon_0 \geqslant \mu_0c^2 + (Z + 1)m_0c^2 - E_B(Z - 1).$$

$E_B(Z - 1)$ étant l'énergie de liaison de Z électrons dans l'état fondamental, dans le champ du noyau de charge $Z - 1$.

$E_B(Z - 1) - E_B(Z)$ est peu différent de la quantité $\Delta E(Z - 1)$ définie en émission β^-. Il faut donc que :

$$W_0 \geqslant m_0c^2 + \Delta E(Z - 1) + \mu_0c^2,$$

c'est-à-dire que le noyau doit céder au moins l'énergie nécessaire à la création de l'électron et du neutrino au repos et à la dilatation du cortège dans l'état fondamental provoquée par le changement de charge du noyau.

Dans la théorie ordinaire de l'émission β où le cortège n'est pas introduit dans les fonctions d'onde décrivant le système dans les états initial et final les relations (III-6) et (III-7) s'écrivent respectivement :

$$W_0 = K_f + q_i$$
$$W_0 \geqslant K_0 + \mu_0c^2$$

où K_f est l'énergie de l'électron émis et K_0 son énergie minima. Le principe d'exclusion empêchant la création de l'électron dans un état

du cortège déjà occupé, $K_0 = m_0c^2 - I_{Z+1}$. Pour que la transition $(A, Z) \rightarrow (A, Z \pm 1)$ soit possible on obtenait donc :

$$W_0 \geqslant \mu_0 c^2 + m_0 c^2 - I_{Z+1}.$$

Dans le cas d'une émission β proprement dite (l'électron sortant de l'atome) $K_0 = m_0c^2$. Pour que l'émission $\beta^\pm$ soit possible, il fallait donc que :

$$W_0 \geqslant m_0c^2 + \mu_0 c^2.$$

La présence du cortège électronique modifie donc les conditions énergétiques de réalisation de l'émission β et les rend moins restrictives en émission β^-, plus restrictives en émission β^+. Il est ainsi possible de concevoir des noyaux, émetteurs β^- en présence de leur cortège électronique, qui seraient stables vis-à-vis de l'émission β^- s'ils étaient dépouillés d'électrons périphériques.

De manière à estimer l'importance de la correction apportée ici nous avons cherché à évaluer $\Delta E(Z)$.

c) Calcul de l'énergie $\Delta E(Z)$ de réorganisation adiabatique du cortège dans son état fondamental. — L'énergie $\Delta E(Z)$ est appelée quelquefois énergie de réorganisation adiabatique du cortège car elle est libérée, sous l'effet du changement de charge du noyau dans une transition où les états occupés du cortège sont les mêmes dans l'état initial et dans l'état final.

Nous avons calculé $\Delta E(Z)$ en utilisant une méthode due à Foldy [38].

Reprenons l'équation (III-3) définissant l'état initial du système :

$$H_0\psi_0(x') = \left\{ \sum_{i=2}^{Z'} \left(H_K^i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=2}^{Z'} \sum_{j>i}^{Z'} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \psi_0(x')$$
$$= \left\{ (Z' - 1)m_0c^2 - E_B(Z) \right\} \psi_0(x') = \varepsilon_0 \psi_0(x').$$

Dans l'évaluation de ΔE, $Z' = Z + 1$ ne change pas mais la charge du noyau passe de Z à Z + 1.

Différentions l'équation par rapport à la charge Z du noyau considérée comme paramètre variable :

$$\frac{\partial H_0}{\partial Z}\psi_0 + H_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial Z} = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z}\psi_0 + \varepsilon_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial Z}.$$

Multiplions à gauche par ψ_0^* et intégrons :

$$\int \psi_0^* \frac{\partial H_0}{\partial Z}\psi_0 + \int \psi_0^* H_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial Z} = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z} \int \psi_0^* \psi_0 + \varepsilon_0 \int \psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial Z}.$$

L'opérateur H_0 étant hermétique :

$$\int \psi_0^* H_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial Z} = \left(\int \frac{\partial \psi_0^*}{\partial Z} H\psi_0 \right)^* = \varepsilon_0 \int \psi^* \frac{\partial \psi_0}{\partial Z}.$$

On a supposé de plus que : $\int \psi_0^* \psi_0 = 1$.

On trouve donc :

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z} = \int \psi_0^* \frac{\partial H_0}{\partial Z} \psi_0 = \int \psi_0^* \left(- \sum_{i=2}^{Z+1} \frac{e^2}{r_i} \right) \psi_0$$

et la quantité $\Delta E(Z)$ que nous cherchons est :

$$\Delta E(Z) = \int_{Z+1}^{Z} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z} dZ.$$

$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z}$ est la valeur moyenne du potentiel électrostatique créé au centre du noyau par les électrons du cortège. Dickinson [39] a calculé les

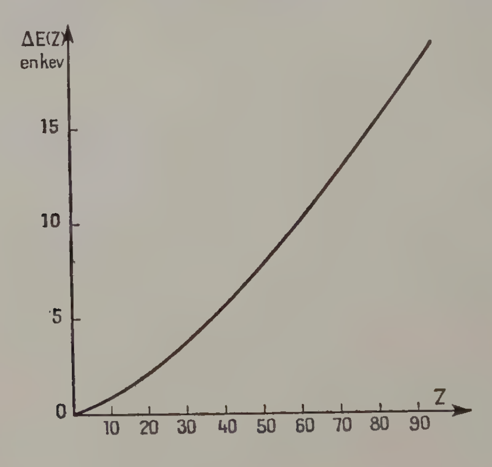


Fig. 2.

valeurs de ce potentiel électrostatique pour tous les atomes neutres étudiés par la théorie du champ self-consistant de Hartree. Ces valeurs pour les atomes moyens et lourds peuvent être représentées avec une bonne précision par la formule :

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial Z} = -\frac{12}{5} Z^{7/5} R \qquad \text{avec} \qquad R = 13{,}6 \text{ ev.}$$

On obtient donc :

$$\Delta E(Z) = R[(Z+1)^{12/5} - Z^{12/5}]. \qquad \text{(III-8}a\text{)}$$

Cependant si l'on calcule à partir du potentiel électrostatique au centre du noyau l'énergie totale de liaison de l'atome neutre on obtient, pour les atomes légers, un meilleur accord avec les valeurs

expérimentales des énergies de liaison en prenant pour le potentiel électrostatique l'expression :

$$- 7/3 \times 15{,}73 \times Z^{4/3} \text{ ev}$$

ce qui donne :

$$\Delta E(Z) = 15{,}73[(Z+1)^{7/3} - Z^{7/3}] \text{ ev.} \qquad \text{(III-8}b\text{)}$$

Utilisant pour les atomes légers ($Z \leqslant 20$) la formule (III-8*b*) et pour les atomes plus lourds la formule (III — 8*a*) nous avons construit sur la figure 2 la courbe donnant les variations de $\Delta E(Z)$ en fonction de Z.

ΔE augmente rapidement avec Z et atteint 18 kev pour $Z = 90$.

Cette quantité ΔE peut n'être pas négligeable devant l'énergie W_0 cédée par le noyau et représente toujours pour les noyaux moyens et lourds une correction plus importante que la correction d'énergie de recul du noyau surtout si W_0 est faible.

d) DISSIPATION DE L'ÉNERGIE ΔE. — Lorsqu'on étudie, comme nous l'avons fait, les probabilités de transition par émission β de l'atome dans son ensemble, on est conduit à envisager le spectre des électrons émis pour une valeur donnée de W_0 comme une superposition de spectres correspondant aux différentes valeurs de ε_f vérifiant la relation :

$$\varepsilon_f \leqslant W_0 + \varepsilon_0 - m_0c^2 - \mu_0c^2.$$

L'équation (III-3*b*) de conservation de l'énergie indique que pour chacun de ces spectres la somme de l'énergie emportée par le neutrino et de l'énergie mesurée du bêta est la somme de l'énergie cédée par le noyau et de l'énergie $\varepsilon_0 - \varepsilon_f$ cédée (ou absorbée) par le cortège. En particulier l'énergie maxima du spectre est $W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f - \mu_0c^2$.

L'énergie maxima du spectre résultant correspond à l'énergie ε_f la plus basse c'est-à-dire à l'état fondamental de l'atome final. Elle est donnée par :

$$\text{(III-9)} \quad \begin{cases} K_{max} = W_0 - \Delta E(Z) - \mu_0c^2 & \text{en émission } \beta- \\ K_{max} = W_0 - \Delta E(Z-1) - \mu_0c^2 & \text{en émission } \beta+ \end{cases}$$

L'introduction du cortège électronique conduit donc à réinterpréter la valeur de la limite supérieure des spectres β que la théorie de Fermi de l'émission β par un noyau nu donnait égale à l'énergie W_0 cédée par le noyau diminuée de la masse au repos du neutrino.

Il est clair d'autre part que l'on peut trouver un état Ψ_f qui corresponde quand le bêta est loin de l'atome à $K = m_0c^2$. Les spectres β en présence du cortège électronique s'étendent donc depuis m_0c^2 jusqu'à $W_0 \pm \Delta E - \mu_0c^2$.

Ce résultat est en désaccord avec les interprétations proposées par différents auteurs pour le mode de dissipation de l'énergie ΔE ou

$(\varepsilon_0 - \varepsilon_f)$. Goldstein [40] en particulier, partant de la théorie ordinaire de l'émission β, suppose que le neutrino et l'électron sont créés avec des énergies q et K′ respectivement dont la somme est l'énergie W_0 cédée par le noyau, le cortège n'étant pas modifié dans cette première étape du processus. Il admet ensuite que l'électron négatif reçoit l'énergie ΔE et que l'électron positif cède cette énergie lors de la traversée du cortège qui dans cette deuxième étape s'adapte au changement de charge du noyau, et que l'électron est observé avec l'énergie $K' \pm \Delta E$. Supposant implicitement que la valeur minima de K′ est voisine de m_0c^2 il en conclut que les spectres β^- seraient théoriquement limités à une énergie minima voisine de $m_0c^2 + \Delta E(Z)$, cependant que les spectres β^+ seraient des spectres de Fermi décelés vers les basses énergies d'une quantité égale à $\Delta E(Z-1)$

Il s'agit là d'un raisonnement classique considérant l'électron comme une perturbation quasi ponctuelle, qui n'est valable que pour des électrons suffisamment rapides et ne peut être appliqué aux électrons peu énergiques. Des expériences récentes de Insh et al. [36] sur le RaD ont en effet mis en évidence un spectre β^- d'énergie maxima $m_0c^2 + (18 \pm 2{,}5)$ kev, des électrons ayant été observés jusqu'à une énergie d'environ $m_0c^2 + 6$ kev, c'est-à-dire inférieure à $m_0c^2 + \Delta E$, infirmant ainsi le résultat de Goldstein (la courbe de la figure 2 donne en effet $\Delta E = 16$ kev). De même pour le ^{241}Pu il existerait (*Nuclear Data*) un spectre β^- d'énergie maxima $m_0c^2 + 10$ à 20 kev alors que $\Delta E = 19$ kev. Notre point de vue au contraire est en accord avec celui proposé récemment par Schwartz [41].

Certains auteurs, d'autre part, avaient supposé, sans justification théorique, que l'énergie ΔE se dissipait, en émission β, sous forme de photons, raisonnant ainsi par analogie avec le processus de désexcitation d'un atome. Nous voyons cependant que cette hypothèse n'est pas nécessaire puisque la conservation de l'énergie peut se faire sans intervention du champ électromagnétique à cause des interactions coulombiennes existant entre les électrons périphériques et d'une part le noyau, d'autre part le bêta. De plus l'émission de photons par le cortège simultanément à l'émission β^- serait un processus du second ordre donc moins probable.

§ 4. **Effets de l'émission β sur le cortège électronique.** — Nous avons défini au début de ce chapitre les probabilités de transition $P_{i \to f}$ de l'atome neutre de numéro atomique Z supposé dans son état fondamental $\psi_0(x')$ vers un état stationnaire $\Psi(x)$ des $Z+1$ électrons finaux en interaction dans le champ du noyau de charge $Z \pm 1$.

Considérons les états $\Psi_f(x)$ où Z électrons restent liés dans le champ du noyau final et un électron (positif ou négatif) sort de l'atome, c'est à-dire le phénomène d'émission β proprement dit. Il y a en général dégénérescence et nous particulariserons l'état $\Psi_f(x)$ par sa

forme asymptotique quand l'électron est loin de l'atome, c'est-à-dire par l'état de l'électron observé d'énergie K et l'état de l'atome final d'énergie $\varepsilon_f = \mathcal{E}_f - K$.

Nous supposerons que la forme asymptotique de $\Psi_f(x)$ est fonction propre de l'hamiltonien obtenu en négligeant dans (III-4) et (III-5) les termes d'interaction de l'électron qui sort avec les électrons du cortège. Si l'on néglige en émission $\beta-$ l'effet d'échange entre les électrons négatifs, supposant ainsi que c'est l'électron créé qui sort de l'atome on obtient :

$$\Psi_f(x) \to \varphi_K(x_1)\psi_f(x') \qquad \text{(III-10)}$$

avec en émission β^- :

$$\left.\begin{aligned} &\left(H_K^1 - \frac{(Z+1)e^2}{r_1}\right)\varphi_K(x_1) = K\varphi_K(x_1) \\ &\left\{\sum_{i=2}^{z+1}\left(H_K^i - \frac{(Z+1)e^2}{r_i}\right) + \sum_{i=2}^{z+1}\sum_{j>i}^{z+1}\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}\psi_f(x') = \varepsilon_f\psi_f(x') \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III-11)}$$

et en émission β^+ :

$$\left.\begin{aligned} &\left(H_K^1 - \frac{(Z-1)e^2}{r_1}\right)\varphi_K(x_1) = K\varphi_K(x_1) \\ &\left\{\sum_{i=2}^{z+1}\left(H_K^i - \frac{(Z-1)e^2}{r_i}\right) + \sum_{i=2}^{z+1}\sum_{j>i}^{z+1}\frac{e^2}{r_{ij}}\right\}\psi_f(x') = \varepsilon_f\psi_f(x') \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III-12)}$$

Lorsque l'électron est sorti de l'atome, son interaction avec les électrons liés étant négligeable, on peut mesurer séparément son énergie K et celle des électrons liés et les états observés du cortège seront les états $\psi_f(x')$. Parmi les états $\psi_f(x')$ nous considérerons aussi ceux qui décrivent un ou plusieurs électrons négatifs dans le spectre continu pourvu que l'énergie de ces électrons soit inférieure à l'énergie K du béta.

Puisqu'on ne peut pas résoudre exactement l'équation définissant $\Psi_f(x)$ on doit, pour étudier la probabilité d'observer les Z électrons dans l'état ψ_f, c'est-à-dire les probabilités relatives d'excitation et d'ionisation de l'atome final, faire certaines approximations et l'on est ainsi conduit à considérer deux cas limites, celui des électrons rapides et celui des électrons lents.

a) Cas des électrons rapides. — On peut considérer un électron rapide dont la longueur d'onde est petite devant les dimensions de l'atome comme une perturbation quasi ponctuelle se propageant pendant un temps t_0 au travers de l'atome et nous prendrons $t_0 = r_0/v$ où v est la vitesse de l'électron et r_0 le rayon de l'atome. Nous admettrons que ce temps t_0 est le temps moyen pendant lequel agit l'interaction du bêta avec les autres électrons, c'est-à-dire que le champ

coulombien dans lequel se meuvent les électrons périphériques passe du champ du noyau de charge $-Ze$ au champ du noyau de charge $-(Z \pm 1)e$ pendant ce temps t_0.

D'après Pauli [42] cette perturbation peut être considérée comme brusque relativement à une transition donnée de l'atome $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_f$ si :

$$\frac{1}{Z} \gg \frac{r_0}{v} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{h}. \tag{III-13}$$

Si cette condition est réalisée on peut remplacer $\Psi_f(x)$ par une forme approchée obtenue en négligeant l'interaction électrostatique du bêta et des autres électrons, c'est-à-dire par sa forme asymptotique (III-10).

La probabilité $P_{i \rightarrow f}$ (III-2) s'écrit alors :

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\pi}{\hbar} g^2 \left| \int V^*(\breve{x}) \varphi_K^*(x_1 = \breve{x}) \breve{O} O^1 \varphi_i(x_1 = \breve{x}) U(\breve{x}) d\breve{x} \right|^2 \left| \int \psi_f^*(x') \psi_0(x') dx' \right|^2 \\ = P_F(Z, K, W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f) \left| \int \psi_f^*(x') \psi_0(x') dx' \right|^2 \end{aligned}\right\} \tag{III-14}$$

où P_F est la probabilité de Fermi d'émission d'un électron négatif ou positif d'énergie K par un noyau de charge Z qui cède l'énergie $W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f$.

Comme nous le verrons par la suite les états excités les plus probables sont voisins du fondamental. Nous prendrons donc $\varepsilon_0 - \varepsilon_f = \Delta E \neq \frac{12R}{5} Z^{7/3}$ (III-8). Si l'on admet [38] pour r_0 la valeur $r_0 = \frac{e^2}{2RZ^{7/3}}$ la condition de perturbation brusque (III-13) s'écrit :

$$\frac{1}{Z} \frac{v}{c} \frac{137 \times 5}{6} \gg 1. \tag{III-15}$$

La limite ainsi définie correspond à des énergies cinétiques de l'électron voisines de 110 ev pour $Z = 2$, 11 kev pour $Z = 20$, 167 kev pour $Z = 90$.

Pour de nombreux spectres β dont l'énergie maxima est grande devant cette limite ($W_0 \gg 10\Delta E(Z)$) l'approximation « brusque » est valable pour le plus grand nombre des électrons.

Dans la théorie ordinaire on suppose implicitement que le deuxième terme de $P_{i \rightarrow f}$ est égal à 1 si $\psi_f(x')$ décrit l'état fondamental de l'atome final, à 0 dans les autres cas. L'intégrale $\delta_{0f} = \int \psi_f^*(x') \psi_0(x') dx'$ représente le défaut d'orthogonalité des fonctions d'onde initiale et finale des Z électrons du cortège dû au changement de charge du noyau et traduit la possibilité de trouver l'atome final dans un état excité (ou partiellement ionisé). Nous désignerons ce phénomène sous le nom d'auto-excitation (ou auto-ionisation) du cortège simultané à l'émission β. Il doit être distingué de la possibilité d'excitation du cortège

par collision de l'électron qui traverse l'atome avec les électrons liés et qui intervient essentiellement pour les électrons peu énergiques qui ne satisfont pas à la condition (III-15).

Application au tritium. — Le cas le plus simple pour évaluer δ_{0f}, le seul où le calcul puisse être fait exactement, est celui du tritium et a été étudié théoriquement par Touschek [43]. On a initialement un électron présent dans le champ du triton de charge $Z = 1$ que nous supposerons dans l'état fondamental $1s$. Seuls les états s de l'ion hélium caractérisés par leur nombre quantique principal n sont possibles comme états finaux. En utilisant les fonctions hydrogénoïdes de Schrödinger on obtient :

$$|\delta_{0n}|^2 = \frac{2^9 n^5}{(2+n)^8}\left(\frac{n-2}{n+2}\right)^{2n-4} \qquad n \neq 2$$
$$= 1/4 \qquad n = 2$$

formule qui donne les valeurs numériques suivantes :

n	1	2	3	4	5	6
$100\,|\delta_{0n}|^2$	70,19	25,00	1,28	0,39	0,17	0,092

Pour de grandes valeurs de n, $|\delta_{0n}|^2$ se comporte asymptotiquement comme $\frac{2^9}{n^3}\exp\left(-8 + \frac{16}{3n^2}\right)$ avec une erreur de seulement 10 o/o pour $n = 3$. On trouve alors $\sum_{n=1}^{\infty} |\delta_{0n}|^2 = 97,46$ o/o. La somme sur les états du spectre continu forme le complément à l'unité, soit 2,54 o/o.

L'énergie de la transition ($\sim$ 18 kev) est grande devant les différences d'énergie entre les états finaux (1, 2, 3 ...) qui contribuent essentiellement au phénomène et l'on peut admettre que les probabilités de transition vers les différents états finaux sont proportionnelles aux $|\delta_{0n}|^2$. En conséquence, environ 70 o/o seulement des transitions aboutiront à l'état fondamental de l'ion hélium au lieu de 100 o/o supposé implicitement dans la théorie ordinaire, et $\sim$ 30 o/o des transitions laisseront l'atome He^+ excité ou doublement ionisé, la probabilité diminuant rapidement avec l'énergie d'excitation. Bien que l'état $2^2S_{1/2}$ excité dans 25 o/o des cas soit métastable dans des conditions normales, on aura dans le gaz des collisions entre atomes provoquant la transition $2\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$ par effet Stark ; la vie moyenne de l'état $2\,^2S_{1/2}$ sera de l'ordre du temps de vol entre les collisions, plus faible en général que le temps de résolution des compteurs, si bien que l'on devrait pouvoir observer le rayonnement X caractéristique en coïncidence avec l'électron émis : $(2\,^2P_{1/2} \rightarrow 1\,^2S_{1/2})$.

Cas des atomes plus lourds. — Dans le cas des atomes plus lourds on ne dispose que d'une description approchée des états ψ_0 et ψ_f qui ne permet pas d'espérer une évaluation quantitative très exacte des δ_{0f}.

On décrira approximativement les états stationnaires du cortège électronique en faisant l'hypothèse d'états individuels pour les électrons (cf. chap. Ier, $4b$).

Considérons d'abord le cas où $\psi = \psi'_0$ représente l'état fondamental de l'atome final. Négligeant l'échange entre les électrons on peut écrire :

$$\psi_0(x') = \prod_{i=2}^{z+1} u_i(x_i) \qquad \psi'_0(x') = \prod_{i=2}^{z+1} u'_i(x_i)$$

$$\left| \int \psi_0'^{*}(x')\psi_0(x')dx' \right|^2 = \prod_{i=2}^{z+1} \left| \int u_i'^{*}(x_i)u_i(x_i)dx^i \right|^2 = \prod_{i=2}^{z+1}(1 - \varepsilon_i).$$

Nous évaluerons $1 - \varepsilon_i$ en supposant que les parties radiales des fonctions d'onde individuelles des électrons sont des fonctions hydrogénoïdes de Schrödinger $R_{nl}(r, Z_e)$, où Z_e est la charge effective pour l'état n,l, c'est-à-dire la charge du noyau diminuée des constantes d'écran calculées par les règles de Slater [4]. On obtient [40] :

$$1 - \varepsilon_i = | S_{nl,nl}(Z_e, Z_e + \alpha) |^2 = \left| \int_0^\infty R'_{nl}(r, Z_e + \alpha)R_{nl}(r, Z_e)r^2dr \right|^2$$

$\alpha = 1$ pour une émission β^-, -1 pour une émission β^+ :

$$S_{nl,nl}(Z_e, Z_e + \alpha) = \frac{(1 + \alpha/Z_e)^{\frac{2l+3}{2}}}{(1 + \alpha/2Z_e)^{2l+3}} \sum_{\lambda=0}^{n-l-1} C^{\lambda}_{-(n+l+1)} C^{\lambda}_{n-l-1} \left(\frac{-\alpha/Z_e}{2 + \alpha/Z_e}\right)^{2\lambda} \quad \text{(III-16)}$$

A l'aide de cette formule on voit que ε_i, pour Z_e assez grand est de l'ordre de $1/Z_e^2$ en émission β, et augmente légèrement avec n pour une même valeur de Z_e : ε_i est peu différent de $3/4Z_e^2$ pour Ks, $9/4Z_e^2$ pour Ls, $\frac{19}{4Z_e^2}$ pour Ms, $\frac{33}{4Z_e^2}$ pour Ms. A l'intérieur d'une même couche ε_i diminue quand l augmente.

L'effet du Z_e qui diminue quand n augmente est de faire croître ε_i plus rapidement avec n. Les ε_i restent cependant petits devant l'unité et l'on peut écrire approximativement :

$$\left| \int \psi_0'^{*}(x')\psi_0(x')dx' \right|^2 \sim 1 - \sum_{i=2}^{z+1} \varepsilon_i.$$

Pour les atomes moyens et lourds la contribution des électrons les plus intérieurs à cette somme sera négligeable ; en prenant pour les électrons extérieurs un Z_e de l'ordre de 10, chaque ε_i correspondant sera de l'ordre de quelques pour cent.

Cette étude approchée de $\left| \int \psi_0'^{*}(x)\psi_0(x')dx' \right|^2$ nous conduit à penser

que cette intégrale varie peu avec Z et doit être de l'ordre de 60 o/o à 80 o/o selon la structure de l'atome considéré.

Supposons maintenant que l'état final $\psi_f(x')$ diffère de l'état fondamental par l'excitation d'un électron seulement

$$\left| \int \psi_f^*(x')\psi_0(x')dx' \right|^2 \leqslant \left| \int u_j'^*(x_i)u_i(x_i)dx_i \right|^2 = \varepsilon_{ij}.$$

Si l'on utilise les fonctions hydrogénoïdes :

$$\varepsilon_{ij} = | S_{nl,n'l}(Z_e, Z_e + \alpha) |^2 \qquad n' > n.$$

Dans ce cas α sera en général inférieur à 1 en émission β^-, inférieur à -1 en émission β^+, car dans l'état initial le Z_e de l'état $n'l$ est en général inférieur au Z_e de l'état nl si n' est plus grand que n.

L'expression des $S_{nl,n'l}$ a été calculée par Goldstein [40].

Les probabilités d'excitation des différents électrons que l'on peut en déduire ne peuvent être retenues que pour l'ordre de grandeur qu'elles indiquent et pour des considérations qualitatives. On a vu en effet au chapitre premier que les fonctions hydrogénoïdes avec un Z_{eff} ne décrivent avec assez d'exactitude que les électrons K et qu'elles introduisent une erreur qui augmente avec n pour $n > 1$. De plus les $S_{nl,n'l}$ de Goldstein ont été calculées avec les fonctions non relativistes de Schrödinger et les corrections de relativité deviennent importantes pour $Z > 20$. Enfin les fonctions d'onde individuelles correspondantes, à cause du Z_{eff} qui varie avec l'état de l'électron ne sont pas orthogonales pour une même valeur de Z et ceci peut entraîner une erreur assez grande dans les calculs des défauts d'orthogonalité. Nous retiendrons cependant du calcul des $S_{nl,n'l}$ que $| S_{nl,n'l} |^2$ varie approximativement comme $1/Z_e^2$ avec Z_e ; pour toutes les valeurs de Z_e, comme dans le cas du tritium, il décroît rapidement quand la différence $n' - n$ augmente (grossièrement comme $1/n'^3$ pour $n' \gg n$). En conséquence l'excitation d'un électron appartenant à une couche intérieure ne pouvant se faire, à cause du principe d'exclusion, que vers une couche extérieure de l'atome ou vers un état du spectre continu sera beaucoup moins probable que l'excitation d'un électron extérieur.

Il est possible d'obtenir une limite supérieure de la probabilité totale d'arrachement d'un électron dans l'état u_i. En effet si tous les états finaux possibles u_j' sont orthogonaux on a rigoureusement :

$$1 - \varepsilon_i + \sum_j \varepsilon_{ij} = 1.$$

La probabilité totale d'excitation d'autre part est inférieure à $\sum_j \varepsilon_{ij} = \varepsilon_i$ puisque certains des états j sont occupés, mais tend

vers ε_i s'il existe des états j voisins de i qui sont libres, c'est-à-dire pour les électrons extérieurs. Utilisant la formule (III-16) on obtient ainsi comme *limite supérieure de la probabilité totale d'ionisation de l'atome émetteur dans les différentes couches :*

Couche K	$2 . 3/4Z_e^2 = 1,5/Z_e^2$
» L_I . . .	$2 . 9/4Z_e^2 = 4,5/Z_e^2$
» L_{II}, L_{III} . .	$6 . 1,25Z_e^2 = 7,5/Z_e^2$
» M_I . .	$2 . 19/4Z_e^2 = 9,5/Z_e^2$
. . . . .	. . . .

Cette probabilité augmente quand n augmente et quand Z diminue. Elle est assez faible pour les couches internes et le phénomène par suite difficile à observer.

En résumé, les états finaux ψ_f les plus probables correspondront à l'excitation (assez faible) des électrons les plus extérieurs et l'on peut dire que la probabilité de trouver l'atome final dans l'état fondamental ou dans un état d'énergie très voisin du fondamental est très peu différente de l'unité.

Calcul de l'énergie moyenne d'excitation de l'atome. — Dans le cas de l'approximation brusque envisagee ici nous avons vu que l'énergie W_0 devait être supérieure à environ $10\Delta E(Z)$. Comme de plus les états excités les plus probables sont voisins du fondamental, le coefficient $P_F(Z, K, W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f)$ qui est devant $|\delta_{0f}|^2$ dans la formule (III-14) est sensiblement constant et l'on peut admettre que la probabilité d'excitation d'un état est proportionnelle à $|\delta_{0f}|^2$.

On peut alors calculer l'énergie moyenne d'excitation de l'atome :

$$\delta\varepsilon(Z \pm 1) = \sum_f \varepsilon_f \, |\delta_{0f}|^2 - \varepsilon_0(Z \pm 1).$$

où $\varepsilon_0(Z \pm 1)$ est l'énergie de l'atome final dans son état fondamental.

Bien que les états f soient limités par la relation : $\varepsilon_f \leqslant W_0 + \varepsilon_0(Z) - (\mu_0 + m_0)c^2$ on ne commettra pas une erreur appréciable en tenant compte de tous les états f puisque δ_{0f} diminue rapidement quand ε augmente :

$$\delta\varepsilon(Z \pm 1) = \sum \int \psi_0^*(x')H_0(Z \pm 1)\psi_f(x')dx' \int \psi_0(x')\psi_f^*(x')dx' - \varepsilon_0(Z \pm 1)$$

où :

$$H_0(Z \pm 1) = H_0(Z) \mp \sum_{i=2}^{Z+1} \frac{e^2}{r_i}$$

$H_0(Z)$ étant défini par la formule (III-3b).

On obtient alors :

$$\delta\varepsilon(Z \pm 1) = \varepsilon_0(Z) - \varepsilon_0(Z \pm 1) \pm \int \psi_0(x')\left(-\sum_{i=2}^{Z+1} \frac{e^2}{r_i}\right)\psi_0(x')dx'.$$

Si l'on prend les résultats du paragraphe 3 de ce chapitre on obtient :

$$\delta\varepsilon(Z+1) = \Delta E(Z) - 12/5\ RZ^{7/5} \quad \text{en émission } \beta^-$$
$$\delta\varepsilon(Z-1) = -\Delta E(Z-1) + 12/5\ RZ^{7/5} \quad \text{en émission } \beta^+$$

Remplaçant $\Delta E(Z)$ par son expression (III-8*a*) on obtient pour les atomes moyens et lourds :

$$\delta\varepsilon(Z \pm 1) \# 1{,}68\ Z^{2/5}R = 22{,}85\ Z^{2/5}\ \text{ev}.$$

L'énergie moyenne d'excitation de l'atome final augmente lentement avec Z, et l'on a $\delta\varepsilon(Z \pm 1) \# 0{,}7 \frac{\Delta E(Z)}{Z}$; $\delta\varepsilon(Z \pm 1)$ atteint 138 ev pour $Z = 90$, c'est-à-dire une quantité négligeable devant W_0 et même ΔE pour les atomes lourds.

Nos calculs sont en accord avec une note récente de Serber et Snyder [44].

b) Cas des électrons lents. — A l'opposé du cas étudié au paragraphe précédent, on doit envisager celui où l'interaction entre le bêta et les électrons périphériques agit pendant un temps qui est long devant les périodes des électrons sur leur orbite c'est-à-dire lorsqu'on a au lieu de (III-13) la condition :

$$\frac{1}{Z} \leqslant \frac{r_0}{v}\frac{\Delta E}{h}.$$

Dans ce cas extrême, le changement de charge du noyau devient une perturbation adiabatique et les électrons atomiques gardent alors après l'émission β leurs nombres quantiques initiaux cependant que le cortège électronique s'adapte lentement au nouveau champ coulombien du noyau et passe de l'état d'énergie ε_0 à l'état d'énergie $\varepsilon_0 + \Delta E(Z-1)$ en émission β^+, $\varepsilon_0 - \Delta E(Z)$ en émission β^-. Le phénomène d'auto-excitation n'a donc plus lieu dans ce cas extrême, et dans le cas intermédiaire, pour des électrons moyennement lents, on doit admettre que l'énergie moyenne d'excitation du cortège après l'émission β est inférieure à $\delta\varepsilon(Z \pm 1)$ et tend vers 0 quand la vitesse du bêta diminue.

Toutefois si l'électron qui sort de l'atome est lent on ne peut plus négliger son interaction avec les électrons du cortège et on peut avoir des collisions entre le bêta et les électrons périphériques provoquant l'excitation ou l'ionisation de l'atome. Le bêta émis agissant comme une perturbation lente produira de petits effets sur les électrons du cortège, d'autant plus petits que la vitesse de l'électron atomique sur

son orbite est plus grande, c'est-à-dire que cet électron appartient à une couche plus profonde. La probabilité de ce phénomène a été calculée par E. L. Feinberg [46] mais nous n'avons pas pu jusqu'à ce jour prendre connaissance de ces travaux publiés en URSS en 1941.

Il semble que le phénomène d'ionisation interne soit qualitativement le même que le phénomène d'auto-ionisation et sensiblement du même ordre de grandeur. Mais il n'intervient que pour les électrons lents, c'est-à-dire dans la plupart des spectres β connus que pour une faible partie des désintégrations.

Il est intéressant de remarquer que pour tous les émetteurs α connus au contraire la condition de perturbation brusque n'est pas vérifiée [48] et que c'est ainsi le phénomène d'ionisation interne qui intervient. Une ionisation de l'atome final de plomb dans les couches K [49] [50] et L [47] [49] après l'émission α du $^{210}P_0$ a été effectivement observée avec une intensité comparable aux résultats de la théorie de Migdal [45].

§ 5. **Forme des spectres** β. — Dans les considérations précédentes sur l'intervention du cortège électronique en émission β nous avons étudié la perturbation apportée aux électrons périphériques par l'émission β. Un autre problème intéressant est de savoir dans quelle mesure la présence du cortège électronique modifie la forme du spectre d'énergie des électrons émis prévue par la théorie de Fermi de l'émission β par un noyau nu.

Dans le cas de l'approximation « brusque », d'après la formule (III-14), le spectre des électrons apparaît comme une superposition de spectres de Fermi, d'énergie maxima $W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f$, pondérée par le facteur $\left| \int \psi_f^*(x')\psi_0(x')dx' \right|^2$. Cependant nous avons vu que ce facteur diminue rapidement quand ε_f augmente et que l'énergie moyenne d'excitation de l'atome final est très faible. Comme dans le cas de l'approximation brusque W_0 doit être assez grand ($W_0 \gg 10\Delta E$) les limites supérieures des spectres prépondérants sont relativement très voisines et on ne commettra pas une erreur appréciable en remplaçant dans la formule (III-14) $W_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon_f$ par $W_0 \pm \Delta E + \delta\varepsilon$. La forme résultante du spectre est alors une forme de Fermi d'énergie maxima $W_0 + \Delta E(Z) + \delta\varepsilon$ en émission β^-, $W_0 - \Delta E(Z-1) + \delta\varepsilon$ en émission β^+. L'effet du cortège électronique est donc uniquement de déplacer la limite supérieure du spectre, correction évidemment peu importante dans le cas que nous avons envisagé ici où W_0 est assez grand, mais dont il pourra avoir lieu de tenir compte lorsqu'une étude précise de la spectroscopie nucléaire sera possible.

Effet d'écran. — Lorsque la vitesse de l'électron émis n'est plus très grande on peut tenir compte approximativement de l'interaction du bêta avec les électrons du cortège en la remplaçant par une fonc-

tion des coordonnées du bêta seul qui représente le champ moyen créé par les électrons orbitaux. Puisque nous avons vu que ces électrons restaient dans tous les cas avec une forte probabilité dans l'état fondamental ou dans un état voisin du fondamental on ne commettra pas une erreur appréciable en supposant que les électrons sont effectivement dans l'état fondamental de l'atome final. On obtiendra la forme du spectre en prenant dans la formule de Fermi la fonction $\varphi_K^e(x_1)$ du bêta calculée en tenant compte en plus du champ coulombien du noyau final du champ moyen des électrons liés.

Les calculs les plus exacts d'effet d'écran sont ceux de Reitz [51] basés sur les fonctions $\varphi_K^e(x_1)$ qu'il a calculées [12] (cf. chap. Ier, p. 9) pour 5 valeurs de Z : 16, 29, 49, 84, 92. Les corrections d'effet d'écran diminuent quand l'énergie du bêta augmente : elles sont négligeables pour des énergies supérieures à environ $10\Delta E(Z)$ ce qui justifie nos prévisions concernant la limite au delà de laquelle on peut négliger l'interaction du bêta et des électrons liés.

Par rapport à une distribution de Fermi pour l'émission β par un noyau nu, les corrections d'effet d'écran diminuent le nombre d'électrons lents en émission β^- ; elles l'augmentent et sont plus importantes en émission β^+. L'effet d'écran des électrons du cortège est ainsi de diminuer la charge apparente du noyau d'une quantité qui augmente quand l'énergie du bêta diminue.

Les résultats de Reitz ne sont pas donnés pour des énergies de l'électron inférieur à $\Delta E(Z)$, valeur au-dessous de laquelle les calculs de Reitz ne seraient plus valables.

Forme des spectres β aux basses énergies. — Pour des électrons dont l'énergie est inférieure à $\Delta E(Z)$ les approximations que l'on peut faire aux énergies supérieures pour tenir compte de la présence du cortège électronique ne sont plus valables et le calcul de la forme théorique du spectre devient un problème trop complexe pour pouvoir être effectué avec précision. On peut cependant essayer de donner quelques indications qualitatives sur la modification de la forme des spectres β aux basses énergies.

Le phénomène d'ionisation interne fait perdre de l'énergie au bêta ; il a donc tendance à augmenter le nombre d'électrons lents. Il en est de même du phénomène de freinage interne qui donne lieu à l'émission par le bêta d'un spectre continu de photons. Enfin on peut penser que les corrections d'effet d'écran augmentent quand l'énergie diminue.

En émission β^+, tout concourt donc pour augmenter le nombre des électrons lents.

En émission β^-, les électrons éjectés par les phénomènes d'ionisation interne ou d'auto-ionisation dont l'énergie moyenne est approximativement de l'ordre de leur énergie de liaison dans l'atome final viendront se superposer à la partie molle du spectre.

Toutefois l'effet d'écran des électrons du cortège tend à diminuer le nombre des électrons lents et pourrait éventuellement compenser l'augmentation du nombre de ces électrons due aux autres phénomènes ce qui permettrait d'expliquer que pour le Rad D [36] on ait observé un spectre d'électrons négatifs entre 6 kev et 18 kev dont la forme est en bon accord avec celle de Fermi.

Il serait intéressant que des études expérimentales plus précises permettent d'obtenir des renseignements sur la forme des spectres β aux basses énergies.

CONCLUSIONS

1° Le rôle du cortège électronique en capture *e* est essentiel :

a) Toute perturbation apportée à la densité des électrons au voisinage du noyau, en particulier par une modification de la structure chimique dans laquelle intervient le corps radioactif, doit modifier la période de capture *e*. La discussion des formules théoriques indique que les cas les plus favorables à la mise en évidence de cet effet quantitativement peu important sont attendus pour de faibles valeurs de l'énergie W_0 de la transition, ou pour des noyaux légers comme le ^{7}Be pour lequel une variation de période a été effectivement observée. Une étude plus approfondie de ce phénomène apporterait des renseignements sur la densité des électrons au voisinage du noyau dans les différents composés chimiques.

b) La détermination expérimentale du rapport P_L/P_K offre, du moins dans le cas des transitions permises, un critère précis de l'évaluation des densités électroniques K et L au voisinage du noyau, compte tenu de l'effet d'écran des autres électrons de l'atome. A ce sujet une étude comparée des fonctions hydrogénoïdes de Schrödinger et de Dirac et des fonctions statistiques de Hartree et de Reitz a été faite, mettant en évidence leur précision et leur commodité relatives. La détermination de P_L/P_K dans le cas de ^{37}Ar est en excellent accord avec la théorie de Hartree. Les résultats expérimentaux sont cependant encore trop peu nombreux pour permettre une discussion significative. Dans un certain nombre de cas étudiés l'énergie W_0 de la transition n'est pas connue et l'on ne peut évaluer théoriquement qu'une limite inférieure de P_L/P_K sans aucun désaccord avec la valeur expérimentale. Seuls les cas du ^{236}Np et du ^{79}Kr semblent difficiles à expliquer. Pour ^{236}Np la valeur élevée de P_L/P_K pourrait correspondre à une transition interdite d'ordre 1 et suggère l'intérêt d'une étude précise de cette grandeur pour les transitions interdites.

2° L'effet du changement de charge du noyau de Z à Z — 1 lors de la capture sur les électrons atomiques a été étudié en calculant les

probabilités de transition de l'atome initial vers un état stationnaire quelconque de l'atome final. Dans le cas du ^{7}Be, le rapport P_L/P_K ainsi obtenu en tenant compte de l'échange entre les électrons est de 2,2 à 3,3 fois celui prévu par la théorie ordinaire. L'importance de cette correction diminue quand la charge du noyau radioactif augmente.

3° En émission β le rôle du cortège électronique est secondaire et la théorie de l'émission β par un noyau nu est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant si l'on introduit dans le système étudié l'ensemble des électrons périphériques en interaction dans le champ coulombien du noyau :

a) on est conduit à modifier les conditions énergétiques de réalisation du phénomène et à réinterpréter la signification de l'énergie maxima des spectres β. Dans le cas où la transition a lieu vers l'état fondamental de l'atome final, l'énergie $\Delta E(Z)$ cédée ou absorbée par le cortège s'ajoute à l'énergie W_0 cédée par le noyau pour être partagée entre l'électron et le neutrino. La quantité $\Delta E(Z)$ a été calculée par une méthode due à Foldy et représente toujours en émission β une correction plus importante que la correction d'énergie de recul du noyau ;

b) on peut étudier l'état d'excitation de l'atome résultant. Pour les électrons rapides, c'est-à-dire pour la plupart des désintégrations β on peut admettre que cette excitation est provoquée par le changement brusque de charge du noyau de Z à $Z \pm 1$ et négliger l'interaction de l'électron émis avec les électrons liés.

La probabilité d'auto-excitation (ou d'auto-ionisation) de l'atome final dans un état $\psi_f(Z \pm 1)$ est alors proportionnelle à $\left| \int \psi_f^*(Z \pm 1)\psi_0(Z) \right|^2$ où $\psi_0(Z)$ décrit l'état initial de l'atome. Cette quantité décroît rapidement quand l'énergie de l'état $\varphi_f(Z \pm 1)$ augmente et l'énergie moyenne d'excitation de l'atome final égale à $\sim 22{,}85\ Z^{2/5}$ ev reste très faible.

La probabilité totale d'ionisation d'un électron de nombre quantique principal n diminue quand n diminue et quand Z augmente. Ces résultats sont qualitativement les mêmes et du même ordre de grandeur que ceux obtenus par l'étude du phénomène d'ionisation interne qui intervient pour les électrons lents, c'est-à-dire pour un petit nombre d'électrons β de désintégration.

c) On peut montrer que la forme de tous les spectres β dont l'énergie maxima est assez élevée ($W_0 \gg 10\Delta(Z)$) est insensiblement modifiée par la présence du cortège électronique pour des énergies K supérieures à environ $10\Delta E(Z)$. Au-dessous de cette limite l'effet d'écran des électrons orbitaux qui augmente quand K diminue tend à diminuer le nombre d'électrons lents, en émission β^-, à l'augmenter en émission β^+. Aux très basses énergies ($K < \sim \Delta E(Z)$) intervien-

nent de façon complexe plusieurs effets secondaires dont l'effet précis sur la forme du spectre semble encore difficile à étudier mais qui tous augmentent le nombre d'électrons lents en émission β^+ et peuvent se compenser partiellement en émission β^-.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. E. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
[2] R. Bouchez. — *Thèse Paris*, 1950.
[3] R. Nataf. — *Thèse Paris*, 1951.
[4] J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 51.
[5] L. Rosenfeld. — *Nuclear Forces*, chap. IV, 46 (Amsterdam, 1948).
[6] I. Malcolm et C. Strachan. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1951, **47**, 610.
[7] Duncanson et Coulson. — *Proc. Roy. Soc. of Edimburg*, 1943, **A 62**, 37.
[8] D. R. et W. Hartree. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **166**, 450.
[9] P. Benoist et M. Jean. — *C. R.*, 1949, **228**, 1848.
[10] B. Pontecorvo et alt. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 982.
[11] M. Jean. — Interaction entre le noyau et son cortège électronique (Edition de la *Revue d'Optique théorique et expérimentale*), Paris, 1949.
[12] J. R. Reitz. — *Relativistic Electron — Wave — functions for a Thomas Fermi. Dirac Statistical Atom* (University of Chicago, 1949).
[13] M. E. Rose et J. L. Jackson. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1540.
[14] R. A. James, A. Ghiorso et D. Orth. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 369.
[15] D. A. Orth et G. D. O'Kelley. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 758.
[16] R. Radvanyi. — *C. R.*, 1952, **235**, 428.
[17] D. A. Thomas, S. K. Haynes et C. D. Broyles. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 961.
[18] G. Friedlander et W. C. Orr. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 484.
[19] M. M. Miller et R. G. Wilkinson. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1050.
[20] O'Kelley, Barton, Crane et Periman. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 293.
[21] H. T. Richards, R. V. Smith et C. P. Browne. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 524.
[22] R. Daudel. — *La Revue Scientifique*, Paris, 1947, **85**, 162.
[23] E. Segré. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 274.
[24] P. Benoist. — *C. R.*, 1949, **228**. 309.
[25] D. R. Hartree. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **150**, 9.
[26] R. Bouchez, R. Daudel, P. Daudel, R. Muxart. — *Journ. Phys. Ra.*, 1947, **11**, 336 et *C. R.*, 1948, **227**, 525.
Bouchez, Daudel, Muxart, Rogozinski. — *Journ. Phys. Ra.*, 1949, **6**, 201.
Benoist, Daudel, Muxart, Rogozinski. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1000.
[27] E. Segré et C. E. Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 39 ; 1951, **81**. 284.
R. F. Leininger, E. Segré, C. Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 897 ; 1951, **81**, 280.
[28] P. Benoist. — *C. R.*, 1948, **226**. 243.

[29] K. T. Bainbridge, M. Goldhaber et E. Wilson. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1260.
J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1261.
[30] E. Fermi. — *Zeits. f. Physiks*, 1934, **88**, 161.
[31] L. W. Nordheim et F. L. Yost. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 942.
[32] R. Benoist. — *C. R.*, 1950, **230**, 624.
[33] R. Daudel et M. Jean. — *C. R.*, 1949, **229**, 354.
[34] R. Daudel, P. Benoist, R. Jacques et M. Jean. — *C. R.*, 1947, **224**, 1427.
[35] P. M. Sherk. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 789.
[36] G. M. Insch, J. G. Balfour et S. C. Curran. — *Phys. Rev.*, 1952, **84**, 805.
[37] R. R. Edwards et T. H. Davies. — *Nucleonics*, 1948, **2**, nº 6, 44.
[38] L. L. Foldy. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 397.
[39] W. C. Dickinson. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 563.
[40] L. Goldstein. — *Jour. Phys. Rad.*, 1937, **8**, 235 et 316.
[41] H. M. Schwartz. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 195.
[42] W. Pauli. — *H. d. Physik*, 1933, **24/1**, 163 (2e éd.).
[43] B. F. Toushek. — Manuscrit non publié. University of Glasgow.
[44] R. Serber et H. S. Snyder. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 152.
[45] A. Migdal. — *Journ. Phys. Théor. et Exp. URSS*, 1941, **4**, 449.
[46] E. L. Feinberg. — *Journ. Phys. Théor. et Exp. URSS*, 1941, **4**, 424.
[47] W. Rubinson et Bernstein. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 550.
[48] P. Benoist-Gueutal. — *Journ. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 486.
[49] M. Riou. — *Thèse Paris*, 1952.
[50] Barber et Helm. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 275.
[51] J. R. Reitz. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 10.

NOUVELLE MESURE DE LA CONSTANTE DE DIFFUSION DU BENZÈNE LIQUIDE

Par Monique HARRAND
(Laboratoire des Recherches physiques. Sorbonne).

La constante de diffusion R d'un fluide (constante de Lord Rayleigh) est le rapport entre la valeur numérique de l'intensité de la lumière diffusée à angle droit du faisceau incident par chaque centimètre cube du fluide et celle de l'éclairement produit par le faisceau incident sur un plan normal à ce faisceau (1).

La mesure absolue la plus ancienne est celle de Martin et Lehrman ; elle donne, pour la diffusion de la radiation 4 358 Å par le benzène, à une température voisine de 20° C :

$$R = 26,0 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

D'autres mesures, qui paraissent moins soignées, ont donné des valeurs un peu différentes. C'est la raison pour laquelle, en 1927, Cabannes et Daure ont repris la mesure de la diffusion de la lumière par le benzène liquide en la comparant à la diffusion de la lumière par la vapeur de chlorure d'éthyle. Des observations visuelles leur ont donné :

$$\frac{R(C_6H_6 \text{ liquide})}{R(C_2H_5Cl \text{ vapeur})} = 100 \qquad \begin{cases} \lambda \simeq 5\,440\ \text{Å} \\ t = 15°\ \text{C} \end{cases}$$

et des mesures photographiques :

$$\frac{R(C_6H_6 \text{ liquide})}{R(C_2H_5Cl \text{ vapeur})} = 112 \qquad \begin{cases} \lambda \simeq 4\,360\ \text{Å} \\ t = 15°\ \text{C} \end{cases}$$

Comme la diffusion de la lumière par une vapeur est théoriquement et expérimentalement bien connue, on déduit de ces expériences la valeur absolue de la constante de Lord Rayleigh dans le benzène liquide. On trouve ainsi, à 15° C :

$$R = (10,70 \pm 0,55) \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ pour } \lambda = 5\,440\ \text{Å}$$

et :

$$R = (27,35 \pm 1,60) \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ pour } \lambda = 4\,360\ \text{Å}$$

avec le coefficient de température $\frac{\Delta R}{\Delta t} = +\,0,007$.

Les mesures de R ont été reprises plus tard par Peyrot (1938), Sunandra Bai (1942), de Vaucouleurs (1950) et nous devons à ce dernier auteur une étude critique de tous les résultats antérieurs aux siens (2). Il conclut pour :

$$\lambda = 5\,840 \qquad 5\,440 \qquad 4\,360\ \text{Å}$$
$$10^6\,R = 8{,}7 \pm 0{,}2 \qquad 11{,}8 \pm 0{,}3 \qquad 31{,}8 \pm 0{,}3\ \text{cm}^{-1}.$$

De ces premiers travaux, tous effectués par observation photographique (ou visuelle), nous retiendrons les valeurs de R à 20° C :

$$10^6\,R \simeq 10 \text{ vers } \lambda = 5\,460\ \text{Å}$$
$$10^6\,R \simeq 30 \text{ vers } \lambda = 4\,360\ \text{Å}.$$

Mais, en 1950, Carr et Zimm (3), utilisant pour la première fois dans ce domaine des récepteurs photoélectriques trouvent des valeurs une fois et demie plus fortes :

$$10^6\,R = 16 \text{ vers } \lambda = 5\,460\ \text{Å}$$
$$10^6\,R = 48 \text{ vers } \lambda = 4\,360\ \text{Å} \qquad \text{à } 25^\circ\ \text{C}.$$

L'écart entre ces nouvelles valeurs (obtenues par la mesure d'un flux à l'aide d'une cellule photoélectrique) et les précédentes (obtenues par mesure de l'éclairement d'une plaque photographique) dépasse largement les erreurs accidentelles et le professeur J. Cabannes m'a demandé de voir d'où pourrait provenir cet écart.

J'ai donc fait une nouvelle mesure absolue de la constante de Rayleigh dans le benzène liquide en utilisant comme récepteur un multiplicateur d'électrons. La lumière diffusée par le benzène a été comparée à celle que diffuse la surface plane d'un bloc de carbonate de magnésium préalablement étalonné.

Description du montage. — La figure 1 en donne le schéma.

Pour éliminer les erreurs que peuvent produire des variations de la source de lumière, j'ai prélevé une faible partie de la lumière incidente avec le diviseur de faisceau *d* (analogue à une glace sans tain à 45°) ; la lumière ainsi prélevée éclaire un verre dépoli puis le multiplicateur témoin M_T. Le multiplicateur M_R qui reçoit la lumière diffusée par le benzène et le multiplicateur M_T sont montés sur les branches AB et AC d'un pont de Wheatstone que l'on équilibre par la résistance variable r' (fig. 2).

M_R est une cellule 1.P.21 et M_T une cellule 931 A (la première a un courant d'obscurité plus faible). Une boîte d'alimentation stabilisée fournit la tension aux multiplicateurs. Le galvanomètre très sensible, placé entre B et C pour la mesure, peut être mis au moyen d'un commutateur sur les branches AB et AC du pont et donne ainsi les courants d'obscurité dont il faut tenir compte.

Les mesures ont été faites en lumière monochromatique ($\lambda = 4\,360$ Å) et polarisée verticalement.

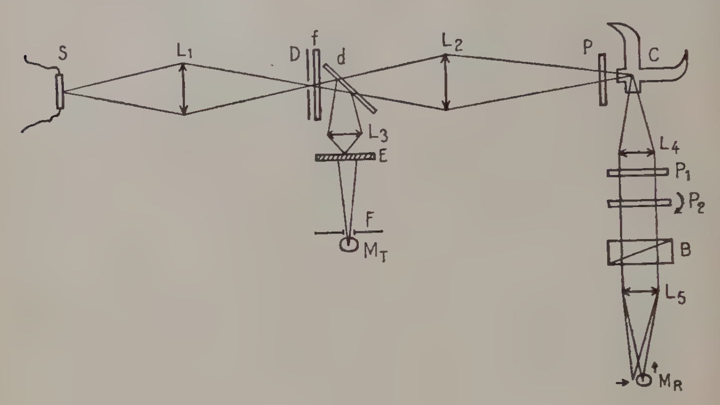


Fig. 1.

S Lampe Philora SP 500.
L Lentilles : distances focales L_1 (12,5 cm.), L_2 (20 cm.), L_4 (15 cm.), L_5 (20 cm.), L_3, lentille cylindrique en plexiglass (2 cm.).
D Diaphragme de champ.
f Filtres monochromateurs.
C Tube en croix contenant le benzène.
P Polariseurs (le polariseur P_2 est mobile sur un cercle divisé).
B Prisme biréfringent spath-verre.
M_R et M_T Multiplicateurs d'électrons.
d Diviseur de faisceau.
E Verre dépoli.
F Ouverture rectangulaire.

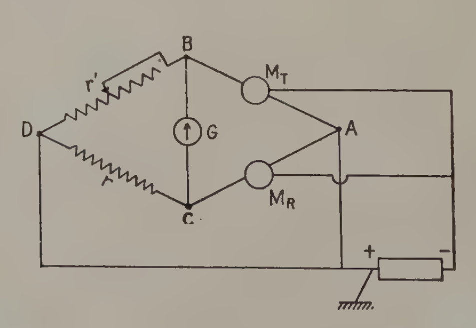


Fig. 2.

Principe des mesures. — Soit S la section du faisceau incident reçu par le benzène, L la longueur utile du faisceau ; le volume diffusant

est $V = SL$. Le flux diffusé par le benzène dans le petit angle solide $d\Omega$ à 90° du faisceau incident est :

$$d(\Phi_B + \varphi_B) = (1 + \rho_0) d\Phi_B = R_0 ESL d\Omega \qquad [1]$$

si E est l'éclairement dans le plan perpendiculaire au faisceau incident ; R_0 et ρ_0 désignent la constante de Lord Rayleigh et le facteur de dépolarisation du benzène en lumière incidente polarisée ($d\Phi_B$ et $d\varphi_B$ sont les flux diffusés correspondant aux deux composantes verticale et horizontale).

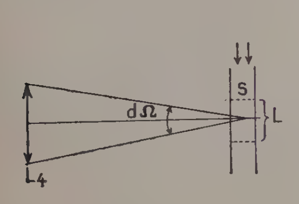


Fig. 3.

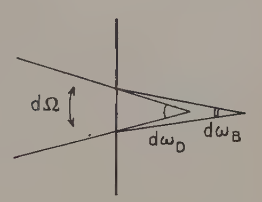


Fig. 4.

Le multiplicateur M_R reçoit le flux $d\Phi_B$ (composante verticale) que l'on veut comparer au flux incident $\Phi = ES$; de [1], on tire :

$$R_0 = \frac{d\Phi_B}{\Phi} \frac{1 + \rho_0}{L d\Omega} .$$

Le rapport $\frac{d\Phi_B}{\Phi}$ étant trop petit pour être mesuré, on passe par l'intermédiaire du flux $d\Phi_D$ diffusé par CO_3Mg affaibli dans un rapport connu par le polaroïde P_2 que l'on tourne d'un angle θ. On mesure donc $m_\theta = \frac{d\Phi_B}{d\Phi_D(\theta)}$ et à cause de l'imperfection des polaroïdes, $n_\theta = \frac{d\Phi_D(\theta)}{d\Phi_D}$, le produit $m_\theta n_\theta$ est constant pour les diverses valeurs de θ. On mesure d'autre part le rapport entre le flux diffusé $d\Phi_D$ par CO_3Mg (placé à 45°) dans le petit angle solide $d\Omega$ et le flux incident Φ :

$$l = \frac{d\Phi_D}{\Phi}$$

d'où la valeur de la constante de diffusion du benzène en lumière polarisée :

$$R_0 = m_\theta n_\theta l \frac{1 + \rho_0}{L d\Omega}$$

on en déduit la valeur de la constante de Lord Rayleigh en lumière incidente naturelle :

$$R = m_\theta n_\theta l \frac{1+\rho}{2-\rho} \frac{1}{L d\Omega} \qquad [2]$$

(ρ = facteur de dépolarisation en lumière incidente naturelle). En réalité l'angle solide de diffusion n'est pas le même pour le benzène et le carbonate de magnésium à cause de l'indice de réfraction μ du benzène ; le rapport des angles solides est (fig. 4) :

$$\frac{d\Omega_B}{d\Omega_D} \simeq \left(\frac{d\omega_B}{d\omega_D}\right)^2 = \frac{1}{\mu^2}$$

dans [1] l'angle solide $d\Omega$ est divisé par μ^2, la valeur de R est donc :

$$R = m_\theta n_\theta l \frac{1+\rho}{2-\rho} \frac{\mu^2}{L d\Omega}. \qquad [3]$$

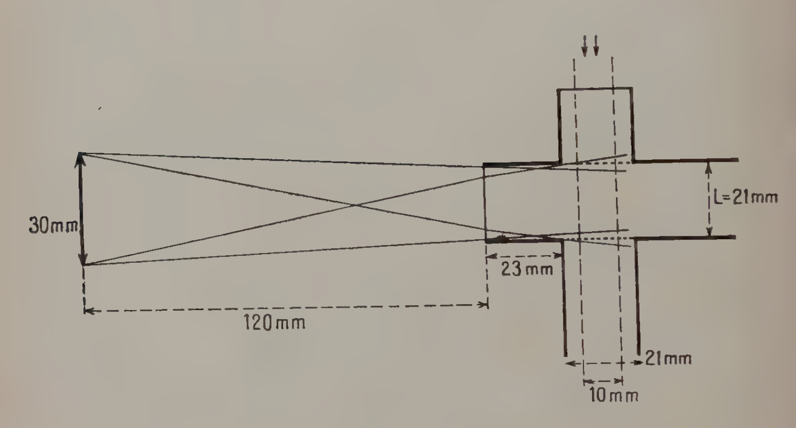


Fig. 5.

On a tenu compte de la réflexion par le verre de la cuve en plaçant une lame de verre pour la mesure de la diffusion du carbonate de magnésium. D'autre part, il faudrait faire intervenir la correction de volume, mais étant donné la cuve utilisée et la faible ouverture du faisceau, celle-ci est négligeable (environ 1,02).

Le faisceau incident étant très faiblement convergent, il n'y a pas lieu de faire une correction (la surface S n'intervient pas).

Résultats. — Pour la radiation $\lambda = 4\,360$ Å, à la température de 25° C, j'obtiens : $mn = 15{,}27 \cdot 10^{-5}$ pour le rapport entre les flux diffusés par le benzène et le carbonate de Mg. La diffusion de CO_3Mg me donne, pour l'angle solide $d\Omega = 0{,}035$, $l = 5{,}77 \cdot 10^{-3}$. Il faut tenir compte de l'absorption et des réflexions $\left(1 - \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1}\right)^2\right)^2$ dues à la lentille qui projette la lumière diffusée par le carbonate sur le multiplicateur (la surface de la lentille définit l'angle solide), la valeur trouvée doit être divisée par 0,9.

$$L = 2{,}1 \text{ cm.} \qquad \mu = 1{,}5203 \qquad \rho = 0{,}429$$

d'où :

$$R = \frac{25{,}2}{0{,}9}\, 10^{-6} = 28 \cdot 10^{-6}.$$

Cette valeur, un peu plus faible que celles qui sont obtenues par les méthodes photographiques, est très éloignée de la valeur trouvée par Carr et Zimm par leur méthode photoélectrique. Donc, par la méthode photoélectrique, je trouve une valeur de R qui confirme les résultats antérieurs donnés par les méthodes photographiques.

On peut comparer la valeur de R trouvée à la valeur de R calculée à partir de la formule théorique d'Einstein-Smoluchowski modifiée par J. Cabannes, qui a fait intervenir les fluctuations de l'anisotropie, et par Y. Rocard, qui le premier a montré que le facteur $\left(\frac{\mu^2 + 2}{3}\right)^2$ de la formule primitive devait être supprimé, à la température de 25° C et pour la longueur d'onde $\lambda = 4\,358$ Å :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{R_1 T \beta}{N_0} (\mu^2 - 1)^2 \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

avec :

$$T = 298 \qquad \beta = -97 \cdot 10^{-12} \text{ cgs} \qquad \mu = 1{,}5203$$
$$\rho = 0{,}429 \qquad N_0 = \text{nombre d'Avogadro}$$

d'où $RN_0 = 16{,}19 \cdot 10^{18}$; si $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ on doit avoir $R = 27 \cdot 10^{-6}$.

La valeur trouvée est en bon accord avec la valeur théorique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Cabannes (avec la collaboration de Y. Rocard). — *La diffusion moléculaire de la lumière.* Presses universitaires de France, 1929, 193 et suiv.
(2) G. de Vaucouleurs. — *Ann. de Phys.*, 1951, **6**, 213-324.
(3) C. I. Carr, B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1616-1626.

Le Gérant : G. Masson.

Dépôt légal : 1953, 3e trimestre, No d'ordre 1698, Masson et Cie, éditeurs, Paris.
Barnéoud frères et Cie, imprimeurs (31.0566). Laval, No 2806. — 9-1953.

LES TRANSFORMATIONS DE LORENTZ FORMENT-ELLES UN GROUPE ?

Par Victor LALAN (Paris)

On sait que les transformations de Lorentz, tant qu'on ne considère qu'un espace-temps à deux dimensions (une seule d'espace, une de temps) forment un *groupe* à un paramètre, le paramètre étant la vitesse du second système de référence par rapport au premier.

La notion mathématique de groupe n'occupe qu'une place restreinte dans la Physique. Beaucoup de physiciens ne la connaissent, en fait, que par le « groupe de Lorentz ». Ils savent que, dans l'espace-temps à deux dimensions, la composition de deux transformations de Lorentz est encore une transformation de Lorentz, et que c'est cette propriété qu'on exprime en disant que les transformations de Lorentz forment un groupe. D'une façon précise, si une telle transformation fait passer des coordonnées de temps et d'espace mesurées dans un système de référence S à celles que l'on mesure, pour un même événement, dans un autre système S′, animé d'une certaine vitesse v par rapport au premier, et si l'on passe des coordonnées ainsi obtenues à celles d'un troisième système S″, de vitesse v' par rapport à S′, par une autre transformation de Lorentz, on constate, en comparant les dernières coordonnées (relatives à S″) aux premières (relatives à S), qu'il existe entre elles des relations qui s'expriment encore par une transformation de Lorentz, correspondant à une vitesse v'', fonction de v et v', qui est la résultante de v et v'. Et si nous remplacions le système S′, qui a joué le rôle d'intermédiaire, par un autre système S'_1, de vitesse v_1 au lieu de v par rapport à S, nous obtiendrions, après deux transformations successives, les mêmes coordonnées dans S″, pourvu que la vitesse v_1 de S″ par rapport à S'_1 fût choisie de façon que la vitesse résultante de v_1 et v'_1 fût la même que celle de v et v'.

Cette propriété donne à la cinématique d'Einstein une expression particulièrement satisfaisante pour le physicien.

Se conserve-t-elle lorsqu'on passe à l'espace-temps physique, qui est à quatre dimensions, trois d'espace et une de temps ?

La réponse dépend de la définition qu'on adopte, dans l'espace-temps complet, pour la notion de transformation de Lorentz.

ication périodique bimestrielle.

Certains auteurs entendent par là *toutes* les transformations linéaires et homogènes qui conservent l'expression $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$. L'ensemble de ces transformations forme bien un groupe, à six paramètres. Mais ce point de vue soulève une difficulté. Parmi les transformations qui conservent $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$, figurent des tranformations qui n'agissent que sur les variables spatiales, en conservant $x^2 + y^2 + z^2$: ce sont les substitutions orthogonales. Convient-il de considérer ces transformations, simples rotations dans l'espace, comme des transformations de Lorentz ? N'est-il pas préférable de réserver ce dernier vocable aux transformations qui expriment une opération cinématique ?

En tout cas, il est certainement loisible de distinguer, parmi toutes les transformations conservant $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$, celles qui sont réductibles, par un choix approprié des axes, dans S aussi bien que dans S′, à la forme canonique :

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad y' = y, \qquad z' = z, \qquad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Les axes de S ont été choisis de telle sorte que la vitesse de S′ par rapport à S est dirigée comme Ox ; ses composantes sur les axes $Oxyz$ sont : v, o, o. D'autre part les axes de S′ ont été choisis de façon que la vitesse de S par rapport à S′ soit dirigée comme $O'x'$, et ait pour composantes sur $O'x'y'z'$ les quantités opposées aux précédentes : $-v$, o, o.

Nous appellerons, pour éviter toute équivoque, *transformation spéciale de Lorentz* toute transformation qui peut être considérée comme *la transformée* de la transformation canonique ci-dessus *par une rotation spatiale* ; autrement dit, toute transformation qui ne diffère de la canonique que par la direction assignée à la vitesse mutuelle des deux systèmes. La propriété essentielle, dont nous aurons à faire usage, est la suivante : si v_1, v_2, v_3 désignent les composantes sur les axes $Oxyz$ de la vitesse de S′ par rapport à S, la vitesse de S par rapport à S′ aura pour composantes, sur les axes $O'x'y'z'$, les quantités opposées : $-v_1$, $-v_2$, $-v_3$. Cette propriété se constate, nous l'avons remarqué, sur la transformation canonique ; elle subsiste quand on change de quelque façon que ce soit l'orientation des axes de S, pourvu qu'on change corrélativement celle des axes de S′. L'ensemble de ces transformations spéciales dépend de trois paramètres, qui sont les composantes sur $Oxyz$ de la vitesse de S′ par rapport à S, ou, aussi bien, les composantes changées de signe sur $O'x'y'z'$ de la vitesse de S par rapport à S′. La question qui se pose est celle-ci : la famille à trois paramètres des transformations spéciales de Lorentz constitue-t-elle un groupe à trois paramètres ?

J'ai donné la réponse, il y a déjà longtemps, dans un Mémoire paru au *Bulletin de la Société Mathématique* (1). Au cours de recherches que j'avais entreprises en vue de récenser tous les groupes susceptibles de servir de base à une cinématique, je fus amené à constater que *les transformations spéciales de Lorentz ne forment pas un groupe* (alors que les transformations analogues de la cinématique classique forment un groupe à trois paramètres). On m'a suggéré (2) qu'il serait utile de revenir sur cette question, en donnant à mon exposé un caractère plus élémentaire. C'est ce que je vais essayer, en me bornant à un espace-temps à trois dimensions (x, y, t), la quatrième dimension n'ajoutant rien d'essentiel à la difficulté en cause.

Nous partons des formules canoniques, en supprimant z et z' :

$$(1)\qquad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad y' = y, \qquad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Un troisième système S″ est supposé animé de la vitesse v' par rapport à S′, mais cette vitesse est dirigée suivant l'axe $O'y'$ de S′ :

$$(2)\qquad x'' = x', \qquad y'' = \frac{y' - v't'}{\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}, \qquad t'' = \frac{t' - \frac{v'}{c^2}y'}{\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}.$$

Par élimination de x', y', t', nous obtenons l'expression de x'', y'', t'' en fonction de x, y, t :

$$(3)\quad \begin{cases} x'' = \dfrac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \\[2ex] y'' = \dfrac{\frac{vv'}{c^2}x + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\,y - v't}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}, \qquad t'' = \dfrac{t - \frac{v}{c^2}x - \frac{v'}{c^2}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\,y}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}}. \end{cases}$$

Si nos transformations formaient un groupe, les formules (3) seraient celles d'une transformation spéciale de Lorentz, correspon-

(1) V. LALAN. Sur les postulats qui sont à la base des cinématiques. *Bull. de la Soc. Math.*, 1937, **65**, 94.

(2) Je tiens à remercier M. le Général A. Metz dont les conseils m'ont été particulièrement précieux.

dant à une certaine vitesse de S″ par rapport à S. Il est facile de constater que ce n'est pas le cas [1].

Examinons comment apparaissent, dans le système S, les axes de S″. L'axe Ox'' engendre, au cours du temps, le plan d'univers $x''Ot''$, d'équation $y''=0$. Pour S, l'apparence [2] de cet axe, à l'instant $t=0$, est la section de ce plan par le plan $t=0$, ce qui donne la droite, différente de Ox :

$$y = -\frac{vv'}{c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}x.$$

Quant à l'axe Oy'', qui engendre le plan d'univers $x''=0$, son apparence dans S, à l'instant $t=0$, est l'axe Oy.

Ainsi, l'axe Oy'' apparaît confondu avec Oy, tandis que l'axe Ox'' apparaît différent de Ox : cela suffit à établir qu'on ne peut passer de S à S″ par une transformation spéciale de Lorentz.

Etudions en effet de ce point de vue les formules (1) de la transformation canonique : nous constatons, en raisonnant comme ci-dessus, que les axes Ox' et Oy' apparaissent confondus avec les axes Ox et Oy, mais qu'en revanche, tout autre axe OX', faisant avec Ox' l'angle θ, apparaîtra dans S, au temps $t=0$, suivant la droite :

$$y = \frac{x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\operatorname{tg}\theta,$$

qui diffère de l'axe OX, placé par rapport à Oxy comme l'était OX' par rapport à $Ox'y'$. Ce résultat, qui est évidemment indépendant de la direction de la vitesse mutuelle, peut s'énoncer ainsi : dans toute transformation spéciale de Lorentz, il n'y a que deux droites de S′ qui apparaissent confondues avec leurs homologues dans S : 1° celle qui est dirigée comme la vitesse, et 2° celle qui lui est perpendiculaire.

Revenons à nos formules (3). Nous avons remarqué que l'axe Oy'' de S″ apparaît dans S confondu avec Oy. Donc, à supposer que les formules (3) soient celles d'une transformation spéciale de Lorentz,

[1] La chose est évidente si l'on utilise un théorème que j'ai démontré récemment (*Bull. des Sc. Math.*, nov.-déc. 1952, **76**), car la matrice de la transformation (3) n'est pas *symétrique*.

[2] Nous distinguons ainsi la droite du système S (à l'instant $t=0$) de la droite du système S″ qui est désignée sous le nom de Ox''. Bien entendu, il ne s'agit nullement d'une apparence subjective, mais du lieu des points du système S occupés *simultanément par rapport à* S (donc, successivement par rapport à S″) par les différents points matériels de l'axe rigide Ox''.

C'est de la même manière que l'on dit : « Les longueurs d'un solide en mouvement *apparaissent* contractées » ou « les durées *paraissent* dilatées ». Il s'agit exactement du même genre de phénomènes.

nous devrions dire que la vitesse est soit dirigée comme Oy'', soit perpendiculaire à Oy'', c'est-à-dire dirigée comme Ox''. Mais ce n'est pas possible, car dans un cas comme dans l'autre, Ox'' apparaîtrait confondu avec Ox, ce qui n'est pas. Donc les formules (3) ne sont pas celles d'une transformation spéciale de Lorentz, et, par conséquent, *les transformations spéciales de Lorentz ne forment pas un groupe.*

La démonstration précédente procède par réduction à l'absurde ; en voici une autre qui aura l'avantage de nous fournir des renseignements positifs concernant la nature de la transformation (3).

Les formules (3) nous permettent de calculer la vitesse de S par rapport à S″ ; il suffit d'y faire $x = 0$, $y = 0$ pour obtenir les coordonnées spatio-temporelles, par rapport à S″, du point origine du système S :

$$x'' = \frac{-vt}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \qquad y'' = \frac{-v't}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}, \qquad t'' = \frac{t}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}$$

d'où l'on tire, par élimination de t :

$$x'' = -v\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}\,t'', \qquad y'' = -v't''.$$

La vitesse de O, origine de S, par rapport à S″, a donc pour composantes sur les axes $Ox''y''$:

$$(4) \qquad -v\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}, \qquad -v'.$$

Si la transformation (3) était une transformation spéciale de Lorentz, la vitesse de S″ par rapport à S, en vertu d'une propriété que nous avons signalée en définissant les transformations spéciales, aurait pour composantes, sur les axes Oxy, les quantités opposées :

$$(5) \qquad v\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}, \qquad v'.$$

On peut se rendre compte qu'il n'en est rien. Résolvons en effet les formules (3) par rapport à x, y, t :

$$(6) \quad \begin{cases} x = \dfrac{x''\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}} + \frac{vv'}{c^2}y'' + vt''}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}, \qquad y = \dfrac{y''+v't''}{\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}, \\[2ex] t = \dfrac{\frac{v}{c^2}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}\,x'' + \frac{v'}{c^2}y'' + t''}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}. \end{cases}$$

Ces formules (6) permettent de calculer la vitesse de S″ par rapport à S. En y faisant $x''=0$, $y''=0$ (origine de S″), on obtient :

$$x=\frac{vt''}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}},\qquad y=\frac{v't''}{\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}};\qquad t=\frac{t''}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}};$$

d'où, en éliminant t'' :

$$x=vt,\qquad y=v'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,t.$$

La vitesse de S″ par rapport à S a donc pour composantes, sur Oxy :

$$(7)\qquad v,\qquad v'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

ce qui diffère de (5). Il faut donc conclure que (3) ne représente pas une transformation spéciale de Lorentz. Mais nous sommes en mesure de préciser en quoi consiste la divergence.

Introduisons un système auxiliaire Σ, OXY, qui ait, par rapport à S, la même vitesse que S″, telle que nous venons de la calculer en (7), et qui se déduise de S par la transformation spéciale de Lorentz correspondant à cette vitesse. La vitesse de S par rapport à Σ aura alors pour composantes sur les axes OXY de Σ les quantités opposées : $-v$, $-v'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$. Mais Σ et S″ sont au repos l'un par rapport à l'autre ; la vitesse de S par rapport à Σ est donc la même que par rapport à S″. Or nous avons vu tout à l'heure, en (4), quelles étaient les composantes sur $Ox''y''$ de cette vitesse $\left(-v\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}},\,-v'\right)$. Ainsi, une même grandeur vectorielle, la vitesse de S par rapport à Σ (ou à S″), a des composantes différentes suivant qu'on la rapporte aux axes OXY de Σ, ou aux axes $Ox''y''$ de S″ (axes qui sont au repos les uns par rapport aux autres). On vérifie du reste que la somme des carrés de ces composantes est bien la même dans les deux cas : $v^2+v'^2-\frac{v^2v'^2}{c^2}$, ce qui est le carré de la vitesse v'' de S″ (ou Σ) par rapport à S. Il suit de là que les axes $Ox''y''$ et OXY diffèrent les uns des autres par une rotation d'un certain angle φ tel que l'on ait :

$$v\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}=v\cos\varphi+v'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\sin\varphi$$

$$v'=-v\sin\varphi+v'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\cos\varphi$$

c'est-à-dire :

$$(8)\quad \sin\varphi = \frac{-\frac{vv'}{c^2}}{1+\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\left(1-\frac{v'^2}{c^2}\right)}}, \quad \cos\varphi = \frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}+\sqrt{1-\frac{v'^2}{c^2}}}{1+\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\left(1-\frac{v'^2}{c^2}\right)}}.$$

D'après cela, pour obtenir le passage des coordonnées de S à celles de S″, telles que les donnent les formules (3), on pourrait effectuer d'abord une transformation spéciale de Lorentz, qui ferait passer des coordonnées relatives à S aux coordonnées relatives au système auxiliaire Σ, puis une rotation spatiale d'angle φ faisant passer des coordonnées de Σ à celles de S″. On voit ainsi clairement en quoi les formules (3) diffèrent d'une transformation spéciale de Lorentz.

Remarquons que la vitesse v'' de S″ par rapport à S, calculée soit à l'aide de (5), soit à l'aide de (7), est :

$$v'' = \sqrt{v^2 + v'^2 - \frac{v^2 v'^2}{c^2}}$$

et que les formules (8) peuvent s'écrire :

$$\sin\varphi = \frac{-\frac{vv'}{c^2}}{1+\sqrt{1-\frac{v''^2}{c^2}}}, \qquad \cos\varphi = \sqrt{1-\sin^2\varphi}.$$

On voit que l'angle φ de la rotation, qui s'est introduite par le fait de la composition de deux transformations spéciales de Lorentz, ne dépend pas uniquement de v'', mais encore du produit vv'. Cet angle serait nul si l'une des deux vitesses v ou v' était nulle, et seulement dans ce cas, c'est-à-dire uniquement dans le cas où l'on passerait *directement* de S à S″ (S′ étant confondu soit avec S, soit avec S″). Dans toute autre hypothèse, φ ne sera pas nul, et un calcul facile montre que, pour une valeur imposée de v'', $|\varphi|$ se trouvera maximum si v et v' sont de même grandeur.

En faisant usage de l'espace de Minkowski, on rend les résultats précédents peut-être plus intuitifs.

Posant $ict = z$, $v = ic \operatorname{tg} \alpha$, les formules canoniques (1) deviennent :

$$(1')\quad x' = x\cos\alpha - z\sin\alpha, \qquad y' = y, \qquad z' = x\sin\alpha + z\cos\alpha.$$

Elles expriment une rotation d'angle α autour de Oy. Puisque toute transformation spéciale de Lorentz est réductible, par définition, à la transformation canonique, par un choix approprié des axes spatiaux, il s'ensuit que son image dans l'espace de Minkowski sera toujours une rotation, mais autour d'un axe qui ne sera plus forcé-

ment Oy, et pourra être une droite quelconque issue de O, *dans le plan* xoy. C'est ainsi que la transformation spéciale (2) devient, en posant $ict' = z'$ et $v' = ic \operatorname{tg} \beta$:

(2') $x'' = x'$, $\quad y'' = y' \cos \beta - z' \sin \beta$, $\quad z'' = y' \sin \beta + z' \cos \beta$,

ce qui est une rotation d'angle β autour de Ox.

Par ces deux rotations successives, les axes $Oxyz$ sont devenus $Ox''y''z''$. Si la composition des deux transformations spéciales (1) et (2) était réductible à une seule, on devrait constater que, dans l'espace de Minkowski, le passage de $Oxyz$ à $Ox''y''z''$ peut se faire par *une seule rotation autour d'un axe situé dans le plan* xoy. Il est facile de voir que ce n'est pas le cas. Le problème est analogue à celui qu'on rencontre en mécanique dans l'étude des angles d'Euler.

La rotation cherchée, devant amener Oz sur Oz'', aurait son axe sur la ligne des nœuds ON, intersection des deux équateurs $z = 0$, $z'' = 0$. Un calcul simple montre, d'après (1') et (2'), que cette ligne a pour cosinus directeurs, par rapport à $Ox'y'z'$:

$$\frac{-\sin \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta}}, \quad \frac{\sin \alpha \cos \beta}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta}}, \quad \frac{-\sin \alpha \sin \beta}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta}}.$$

Mais aucune rotation autour de cet axe n'appliquera Oxy sur $Ox''y''$, car Ox, par exemple, ne fait pas avec ON le même angle que Ox''. Ox a pour cosinus directeurs, par rapport à $Ox'y'z'$, $(\cos \alpha, 0, \sin \alpha)$, si bien que l'angle $\theta = x\text{ON}$ vérifie :

$$\cos \theta = \frac{-\sin \beta}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta}}$$

tandis que Ox'' a pour cosinus directeurs $(1, 0, 0)$ par rapport à $Ox'y'z'$ et que, par suite, l'angle $\theta'' = x''\text{ON}$ vérifie :

$$\cos \theta'' = \frac{-\sin \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta}}.$$

Après avoir effectué une rotation autour de ON qui amènera Oxy dans le plan $Ox''y''$, il faudra faire tourner les axes obtenus, OXY, d'un angle $\theta'' - \theta$ autour de Oz'' pour obtenir la coïncidence avec $Ox''y''$. Cette dernière rotation, autour d'un axe qui n'est pas dans l'équateur, n'est plus l'image, dans l'espace de Minkowski, d'une transformation spéciale de Lorentz : c'est l'image d'une simple rotation spatiale de l'espace-temps. Il suffirait de développer les calculs pour vérifier que $\theta'' - \theta$ est bien égal à l'angle φ trouvé par la première méthode.

En ce qui concerne la théorie de la relativité, la validité de la cinématique de cette théorie n'est nullement atteinte par le fait que les transformations spéciales de Lorentz, qui l'expriment mathémati-

quement, ne constituent pas un groupe. Qu'on songe, par analogie, aux inversions de la géométrie ordinaire : elles ne forment pas un groupe, et pourtant leur utilité est incontestable. L'important est qu'on se tienne sur ses gardes, et qu'on ne fasse pas appel, même implicitement, aux propriétés de « groupe », là où il n'y a pas de groupe.

La rotation spatiale qui résulte, assez inopinément, il faut le reconnaître, de la composition de deux « translations », n'a guère d'intérêt que du point de vue spéculatif. Aux yeux du physicien, la différence d'orientation des axes de deux systèmes au repos l'un par rapport à l'autre paraîtra négligeable, du fait qu'il n'en résulte aucune modification ni dans les distances, ni dans les durées. Il ressort cependant de notre étude que certaines façons de s'exprimer, séduisantes pour leur brièveté, n'en sont pas moins inexactes. Quand on parle de la transformation canonique (1) de Lorentz, on n'a pas le droit de dire que les axes de S′ sont *parallèles* à ceux de S ; autrement, on devrait dire aussi que les axes de S″ sont parallèles à ceux de S′, donc parallèles à ceux de S, en vertu de la transitivité du parallélisme. Or les axes de Σ, déduit de S par une transformation spéciale de Lorentz devraient aussi être considérés comme parallèles à ceux de S. On arriverait ainsi à cette conclusion que les axes de S″ et de Σ ont la même orientation, ce qui est parfaitement faux. En réalité, pour en revenir à la transformation canonique (1) l'axe $O'x'$ n'est nullement parallèle à Ox. Ce qui est parallèle à Ox, c'est la trace, sur tout plan $t =$ const., du plan d'univers engendré par $O'x'$, trace que nous avons appelée l'*apparence* de $O'x'$ dans S. En parlant de cette trace comme si c'était l'axe $O'x'$ lui-même, on ouvre la voie à des raisonnements sophistiques.

RÉALISATION D'UN SPECTROMÈTRE A LENTILLE MAGNÉTIQUE. ÉTUDE DU RAYONNEMENT DE Au^{198} ET DE As^{76} (1)

Par Pierre HUBERT

INTRODUCTION

Tandis que les conséquences pratiques des découvertes de la physique nucléaire prennent une importance gigantesque, on est obligé de constater qu'il n'existe pas encore de théorie fondamentale expliquant les propriétés des noyaux atomiques. La recherche d'une telle théorie constitue l'un des problèmes majeurs de la physique contemporaine.

De même que l'étude des rayonnements émis par les atomes excités a rendu possible la conception du modèle de Bohr, il est permis d'espérer que les résultats rassemblés par la spectrométrie nucléaire pourront être un jour reliés d'une façon aussi cohérente et aussi fructueuse ; c'est ce qui explique le travail considérable qui a déjà été accompli dans ce domaine et, pour les expérimentateurs, c'est un sujet de satisfaction de constater le succès de la théorie de la structure nucléaire en couches qui malgré son caractère empirique et ses imperfections constitue un progrès important laissant présager l'obtention prochaine d'une solution plus complète. Les données de la spectrométrie nucléaire s'obtiennent en observant l'excitation ou la desexcitation des noyaux et les méthodes possibles sont très variées

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 30 octobre 1952 devant la Faculté des Sciences de Paris.

car, en général, tout procédé de détection d'un rayonnement peut être adapté pour faire une mesure d'énergie.

Une méthode très fructueuse utilise la déviation des particules chargées par un champ magnétique, dans un appareil appelé spectromètre magnétique. Il est possible ainsi de mesurer l'énergie des rayons β, des raies de conversion et, indirectement, des rayons γ grâce aux électrons secondaires qu'ils libèrent en traversant la matière.

Pour l'étude des rayonnements β, le spectromètre magnétique doit être préféré, sauf dans le domaine des très basses énergies où il est surclassé par le compteur proportionnel. Pour l'étude des rayonnements γ, il est concurrencé par les spectromètres à diffraction cristalline qui sont plus précis, mais demandent des sources plus intenses et par les spectromètres à scintillation qui connaissent actuellement un développement considérable : ils sont plus sensibles mais n'ont qu'un pouvoir de résolution assez faible dont l'amélioration restera sans doute limitée.

Il semble actuellement que des progrès importants pourront être réalisés en associant le spectromètre magnétique et le compteur à cristal soit en plaçant ce dernier au voisinage de la source comme détecteur de γ soit en l'utilisant comme récepteur sélectionnant l'énergie des électrons pour diminuer le « bruit de fond » et déceler des rayonnements peu intenses.

Remarquons également qu'il serait intéressant de contruire des spectromètres magnétiques de grandes dimensions car si l'on considère deux appareils homothétiques dans un rapport k, le prix de revient (masse du bobinage et puissance électrique dépensée) varie linéairement, tandis que l'intensité dans le récepteur, pour une source d'activité spécifique et un pouvoir séparateur donnés, est proportionnelle à k^2.

Au cours du présent travail, il a été effectué une étude comparative de différents appareils, ce qui a conduit à la conception puis à la réalisation d'un spectromètre à lentille magnétique qui constitue vraisemblablement le type d'appareil permettant d'obtenir les meilleurs résultats pour un prix de revient donné. Ce spectromètre a été utilisé à un certain nombre de travaux parmi lesquels des recherches sur les rayonnements émis par As^{76} et Au^{198}.

CHAPITRE PREMIER

APERÇU THÉORIQUE SUR LA DÉTERMINATION DES SCHÉMAS DE NIVEAUX

Les mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre magnétique fournissent des renseignements sur l'énergie et l'intensité des différents rayonnements émis par les corps radioactifs. Il est possible de confronter ces données avec les relations théoriques soit pour vérifier l'exactitude de ces dernières, soit pour enrichir nos connaissances sur la structure des noyaux.

Rayonnement β. — Les résultats actuels s'accordent pour confirmer la théorie de Fermi (F_1) qui fait intervenir le neutrino pour expliquer l'observation d'un fond continu de particules. Une transition β est caractérisée par sa période, son énergie maximum et la forme du spectre. L'interprétation théorique de ces données a fait l'objet de nombreux travaux. On peut avoir une vue d'ensemble sur la question en consultant les publications de Konopinski (K_1), Wu (W_1) et Nataf (N_1).

Désexcitation électromagnétique. — On peut observer plusieurs phénomènes différents :

1. *Emission* γ quasi instantanée ou différée (isomérie nucléaire). Des études générales à ce sujet ont été publiées par Berthelot (B_1), Segré et Helmolz (S_1), Goldhaber et Sunyar (G_1).
2. *Conversion interne* dont la probabilité est calculable théoriquement. Les valeurs les plus récentes pour les coefficients de conversion ont été calculées par Rose et col. (R_1).
3. *Création interne de paires* dont la probabilité reste toujours faible, ce qui explique le nombre restreint d'expériences faites jusqu'à présent à ce sujet (L_2).

CHAPITRE II

THÉORIE DES SPECTROMÈTRES MAGNÉTIQUES

Les différents types de spectromètres.

Les spectromètres magnétiques peuvent se diviser en deux groupes comprenant les spectromètres à champ transversal ou spectromètres prismatiques et les spectromètres à champ longitudinal désignés

souvent par « spectromètres hélicoïdaux » ou « spectromètres à lentille ».

Dans le premier groupe se placent les premiers appareils à déviation, les appareils classiques à 180°, les appareils à 180° améliorés suivant la proposition de Beiduk et Konopinski (B_2), les spectromètres à double focalisation à 254° du type Siegbahn-Svartholm (S_2) et certains types spéciaux comme le spectromètre à trochoïdes (L_4) et le spectromètre à spirales (M_4, S_4).

Dans le second groupe se rangent les appareils à symétrie axiale qui sont apparus comme une conséquence de la découverte des lentilles électroniques et qui ont été perfectionnés par l'application de la propriété de focalisation annulaire ; nous allons examiner en détail cette propriété qui a servi de base à l'appareil qui a été réalisé au cours du présent travail.

Pour comparer les qualités des différents types, plusieurs études ont été publiées par Hubert (H_1), Persico et Geoffrion (P_1) et Marty (M_3).

Théorie du spectromètre à champ magnétique axial uniforme.

Cas d'une source ponctuelle. — L'étude du spectromètre à champ magnétique axial uniforme a déjà été faite par différents auteurs (W_2, D_2, P_2) qui ont cherché à déterminer les conditions d'utilisation les plus avantageuses. Toutefois, on peut constater qu'ils arrivent à des conclusions différentes, notamment en ce qui concerne le rayon optimum à donner à la source. Le but de la présente théorie est de présenter un nouveau type de raisonnement s'appuyant sur des figures simples. On peut montrer ainsi qu'il est possible d'améliorer légèrement le dispositif préconisé jusqu'à présent et calculer avec plus de rigueur les conditions optima d'utilisation.

Propriétés fondamentales des trajectoires. — Il est bien connu que dans un champ magnétique uniforme les trajectoires électroniques sont des hélices de pas $\pi D \cos \alpha$ et de diamètre $D \sin \alpha$ si l'on appelle α l'angle qu'elles font en tout point avec le champ et en définissant :

$$D = \frac{2(H\rho)}{H}. \tag{1}$$

$(H\rho)$: moment des électrons en Γ cm.
H : intensité du champ en Γ.

Si l'on utilise un système de coordonnées cylindriques z, r, θ et si

l'on considère les électrons issus d'un point source S situé sur l'axe à l'origine, les équations de la trajectoire sont :

$$\begin{cases} r = \mathrm{D} \sin \alpha \sin \theta. & (2) \\ \dot{\theta} = \dfrac{z}{\mathrm{D} \cos \alpha}. & (3) \end{cases}$$

Dans ce qui suit, nous pourrons faire abstraction de la rotation de la particule autour de l'axe. Pour simplifier, nous appellerons trajectoire la courbe sinusoïdale $r(z)$ obtenue en éliminant θ entre (2) et (3) et qui représente en fait le mouvement dans le plan méridien mobile qui accompagne l'électron dans son mouvement.

Principe de la méthode. — Le principe de l'appareil est indiqué schématiquement sur la figure 1 sur laquelle on voit un premier

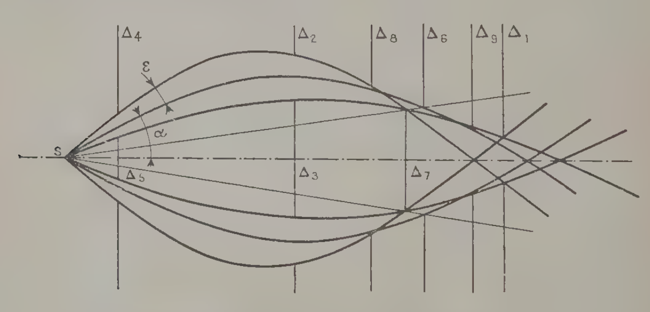


Fig. 1. — Représentation schématique d'un appareil à champ axial.

diaphragme annulaire situé au voisinage de la source et sélectionnant les rayons émis dans un cône creux d'angle au sommet $\alpha \pm \varepsilon$. Les trajectoires extrêmes se recoupent avant d'atteindre l'axe, ce qui correspond au phénomène de focalisation annulaire signalé pour la première fois par Witcher (W_2), puis l'ensemble du faisceau se regroupe au voisinage de l'axe où l'on place le récepteur schématisé par un trou circulaire à l'endroit d'étranglement maximum.

D'après les équations (2) et (3), on voit que toute trajectoire effleurant un diaphragme circulaire défini par Z_D, r_D devra satisfaire la relation :

$$\frac{y}{r_D} = \left| \frac{1}{\sin\left(\dfrac{Z_D}{x}\right)} \right|$$

en utilisant les variables : $\begin{cases} x = \mathrm{D} \cos \alpha \\ y = \mathrm{D} \sin \alpha. \end{cases}$

Cette relation définit dans le plan xoy une courbe C_D comportant une infinité de branches dont les premières sont représentées sur la figure 2 dans le cas où :

$$Z_D = 4r_D.$$

Pour un diaphragme différent défini par $Z_i r_i$, la courbe C_i correspondante sera déduite de C_D par une double affinité $\frac{Z^i}{Z_D}$ suivant x et $\frac{r_i}{r_D}$ suivant y.

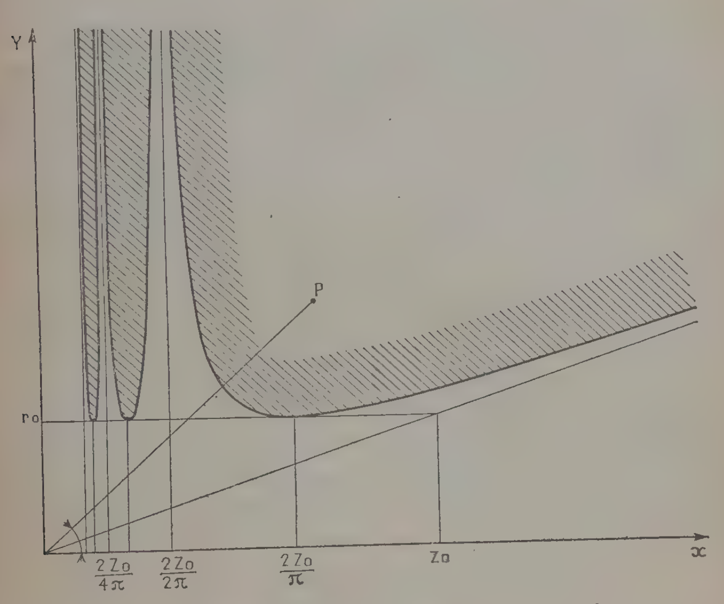


Fig. 2. — Représentation des propriétés d'un diaphragme.

Dans le même plan, toute trajectoire issue de S sera représentée par un point P tel que le vecteur OP de longueur D fait l'angle α avec ox.

Une courbe C_i divise le plan en deux régions et une trajectoire donnée passera à l'intérieur ou a l'extérieur du diaphragme suivant que le point P correspondant se trouve dans l'une ou l'autre.

Pour réaliser un spectromètre, il faut chercher à admettre dans le récepteur le plus possible les électrons pour lesquels D est égal à une certaine valeur D_0 et le moins possible ceux pour lesquels $D \neq D_0$. Dans ce but, on utilise un certain nombre de diaphragmes Δ_i dont les courbes C_i correspondantes limitent dans le plan xoy une portion de

surface A pour que seules les trajectoires représentées par un point situé dans A soient comptées. Il faut donc que A englobe une portion de la circonférence de rayon D_0 et s'en écarte aussi peu que possible.

Lorsque la surface A est connue, il est très facile d'en déduire les propriétés du système. En effet, pour connaître dans quelle proportion les électrons sont admis dans le récepteur pour une certaine valeur D, il suffit de tracer la circonférence de centre O et de rayon D et de mesurer la longueur de l'arc compris dans A. Si cet arc a une longueur $2\varepsilon_D$ au voisinage d'un angle moyen α_D, cela signifie que l'angle solide Ω_D utilisé pour les trajectoires envisagées sera $4\pi\varepsilon_D \sin \alpha_D$. Comme la surface A est en général de petites dimensions, la valeur de α_D reste sensiblement constante dans l'intervalle et il suffit de tracer la courbe $\varepsilon(D)$ qui peut être obtenue graphiquement.

Si l'on utilise un dispositif déduit du précédent par une homothétie suivant un certain rapport k, les courbes C_i se transforment suivant le même rapport par rapport au centre O et l'on retrouve une disposition semblable, à condition de considérer des électrons pour lesquels $D' = kD$. Il en résulte que la fonction $\Omega(D)$ peut se mettre sous la forme $\Omega\left(\frac{\Delta D}{D_0}\right)$ où $\Delta D = D - D_0$, D_0 étant une longueur arbitraire caractéristique du spectromètre. Il est commode de choisir la valeur de D pour laquelle la transmission est maximum.

Nous appellerons la courbe $\Omega\left(\frac{\Delta D}{D_0}\right)$ courbe caractéristique du système.

Disposition des diaphragmes. — La méthode qui vient d'être décrite peut s'appliquer aux différents dispositifs utilisés en pratique :

1° *Sélection par un trou sur l'axe.* — Les premiers spectromètres utilisés et certains de ceux qui existent encore actuellement comportent un diaphragme annulaire assez large situé vers le plan médian et un récepteur muni d'une fenêtre circulaire de petit diamètre située sur l'axe. Ces diaphragmes ont été désignés sur la figure 1 par $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3$. Les courbes $C_{1,2,3}$ correspondantes sont représentées sur la figure 3*a* et l'on en déduit la courbe caractéristique de la figure 4*a*.

2° *Utilisation de la focalisation annulaire.* — Le principe de la focalisation annulaire est exposé généralement à partir des équations (2) et (3) en montrant qu'il existe pour chaque valeur de α une valeur de Z pour laquelle $(\partial r/\partial \alpha)_Z = 0$, ce qui prouve que tous les rayons émis sous un angle voisin de α se regroupent au voisinage d'une circonférence appelée anneau de focalisation dont le rayon R_f et l'abscisse Z_f se calculent aisément. On trouve :

$$\left.\begin{aligned} r_F &= D \sin \alpha . \sin \theta_F \\ Z_F &= D\theta_F \cos \alpha \\ \operatorname{tg} \theta_F &= -\theta_F \operatorname{tg}^2 \alpha \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

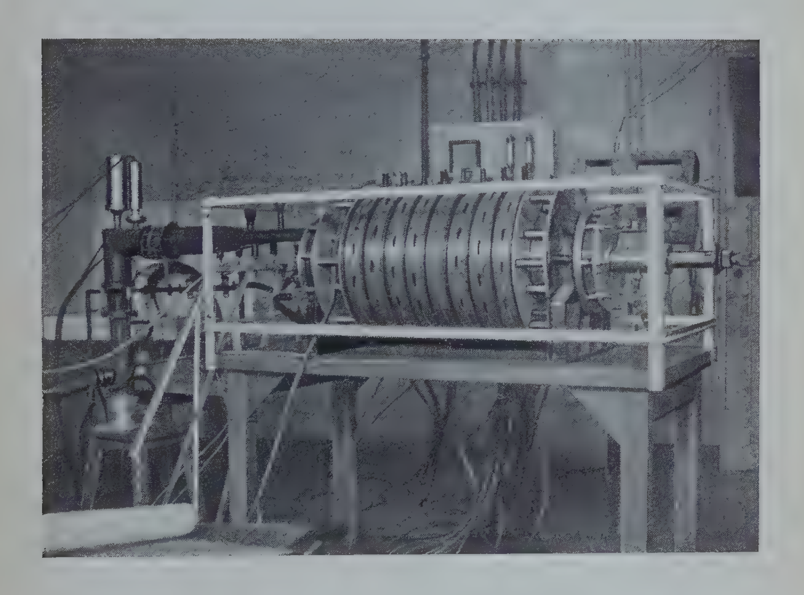
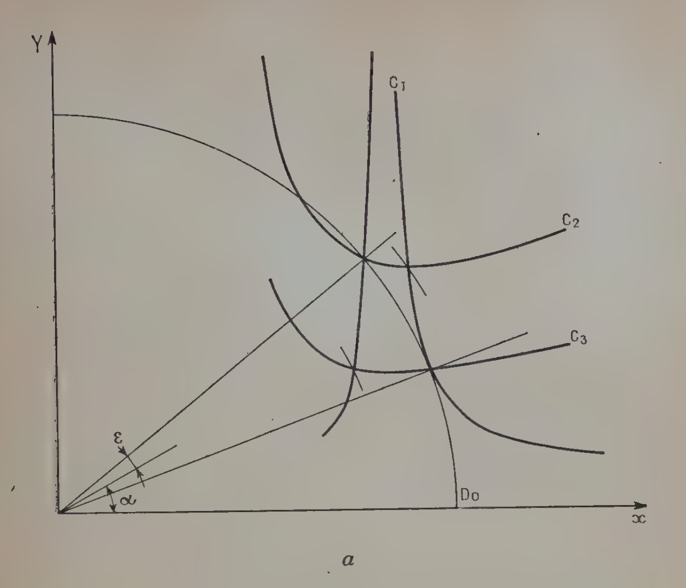
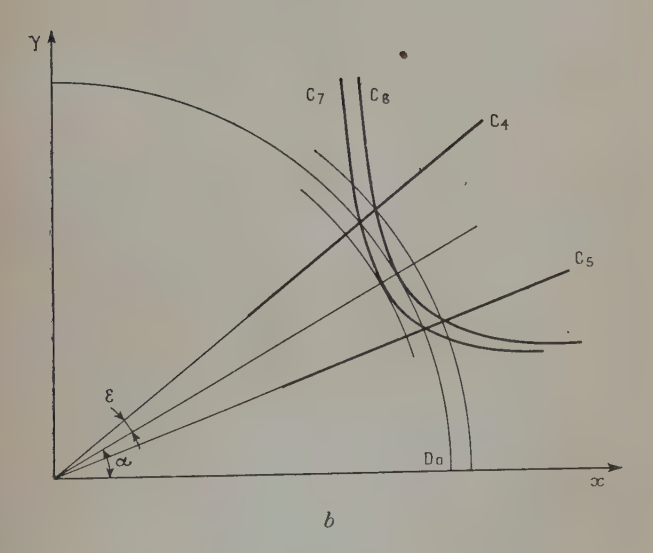


Photo n° 1. — Vue générale de l'installation.



a



b

Fig. 3. — Propriétés des diaphragmes dans un appareil à champ uniforme.

a) Ancien dispositif.
b) Utilisation de la focalisation annulaire.

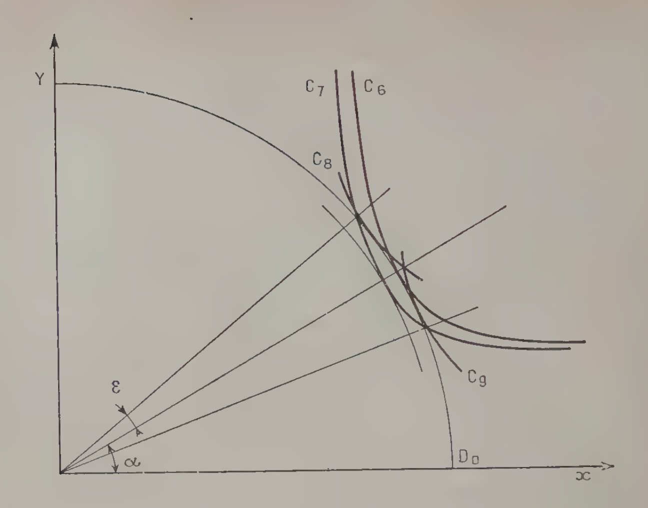


Fig. 3c. — Utilisation de la caustique.

Les propriétés de l'anneau de focalisation peuvent s'interpréter également par la considération des courbes C. En effet, si l'on trace la circonférence de centre O, tangente à la première branche d'une courbe C_i, on définit au point de tangence α_{F_i} et D_{F_i} caractérisant une

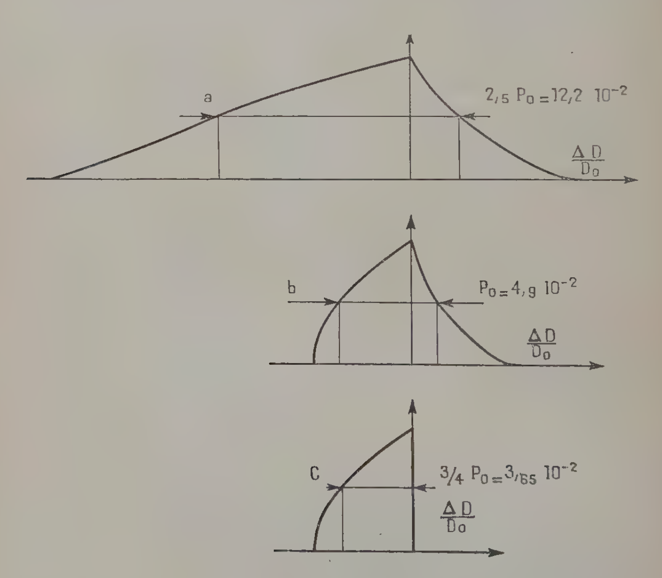


Fig. 4. — Courbes caractéristiques relatives aux figures 3a, b, c.

certaine trajectoire pour laquelle le bord du diaphgrame Δ_i est un lieu de focalisation.

Le dispositif qui est actuellement recommandé (F_3) pour utiliser les propriétés de focalisation annulaire est schématisé sur la figure 1 par les diaphragmes $\Delta_4\Delta_5\Delta_6$ et Δ_7 et les courbes C correspondantes sont tracées sur la figure 3*b*. On remarquera que les diaphragmes sélecteurs d'angle $\Delta_4\Delta_5$ sont supposés très près de S et les courbes C_4 et C_5 peuvent être remplacées dans la région qui nous intéresse par leurs asymptotes, c'est-à-dire par des droites passant par O et faisant avec OX l'angle $\alpha \pm \varepsilon$. Les diaphragmes Δ_6 et Δ_7 sont situés sur un cône de sommet S car c'est le lieu de l'anneau de focalisation lorsque D varie, α étant constant, ce qui se voit aisément puisque les courbes C se transforment alors par homothétie.

On a supposé l'appareil réglé pour que le cercle tangent à C_6 passe également par les intersections C_4C_7 et C_5C_7, ce qui correspond manifestement au réglage optimum. La courbe caractéristique portée sur la figure 4*b* peut alors se représenter en première approximation par deux arcs de parabole et le pouvoir séparateur se met sous la forme :

$$P = \left(\frac{\Delta D}{D}\right)_{1/2} = A\varepsilon^2 \tag{6}$$

à partir des équations (2) et (3), on calcule :

$$A = \frac{\theta_F\left(1 + \frac{2}{\cos^2\alpha}\right)\cos\theta_F \sin\alpha - \sin\theta_F\,(\sin\alpha + \theta_F^2\cos\alpha\,\mathrm{tg}^3\,\alpha)}{2(\theta\sin\alpha\cos\theta_F - \sin\alpha\sin\theta_F)}. \tag{7}$$

3° *Utilisation des propriétés de la caustique.* — Il est possible d'améliorer encore le dispositif précédent en utilisant plusieurs diaphragmes tels que les courbes C correspondantes soient tangentes au même cercle de rayon D_0. Ces diaphragmes sont sur le lieu des anneaux de focalisation lorsque α varie et que D reste fixe c'est-à-dire sur l'enveloppe des trajectoires de même moment cinétique, enveloppe que l'on désigne habituellement sous le nom de caustique.

Sur la figure 1 sont représentés les diaphragmes Δ_8 et Δ_9 qui correspondent aux anneaux de focalisation pour $\alpha \pm 2/3\varepsilon$. Les courbes C correspondantes sont portées sur la figure 3*c*, on en déduit que le pouvoir séparateur est égal à $(3/4 + 1/36)A\varepsilon^2$ ce qui est très voisin de la valeur limite $3/4A\varepsilon^2$ obtenue avec une infinité de diaphragmes extérieurs lorsque la courbe caractéristique atteint la forme limite représentée en 4C.

Angle optimum d'utilisation. — L'intensité dans le récepteur étant proportionnelle à $\varepsilon \sin\alpha$ peut encore s'exprimer en fonction du pouvoir séparateur par $\Phi = P^{1/2}A^{-1/2}\sin\alpha$. L'étude de cette fonction montre un maximum vers $\alpha = 45°$.

Extension de la théorie au cas d'une source étendue. — La source est en général constituée par un petit disque dont le centre est situé en S et dont l'axe coïncide avec l'axe de l'appareil. Nous appellerons s son rayon, nous supposerons que la substance à étudier est répartie uniformément à la surface et que l'émission est isotrope.

La question qui se pose est de déterminer la courbe caractéristique $\Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D}\right)$ en fonction de la disposition des diaphragmes et du rayon s en appelant $\Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D}\right)$ la moyenne sur toute la surface de la source des fonctions $\Omega\left(\frac{\Delta D}{D}\right)$ correspondant à chaque point. Cette moyenne peut s'exprimer par l'intégrale :

$$\Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D}\right) = \frac{1}{\pi s^2}\int_0^s dr\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{2\pi} 2r\sin\alpha\,\varepsilon\left(\frac{\Delta D}{D}, r, \psi\right)d\psi. \qquad (8)$$

La fonction $2\varepsilon\left(\frac{\Delta D}{D}, r, \psi\right)$ représente l'angle utilisé au voisinage de α pour les trajectoires de moment D, issues d'un point Q de coordonnées polaires r, φ, dans le plan de la source et émises initialement dans un plan faisant l'angle ψ avec le plan méridien contenant Q.

Dans une représentation analogue à celle utilisée dans le cas d'une source ponctuelle, les diaphragmes Δ_i seront représentés par un ensemble de courbes $C_{ir\psi}$ limitant une aire finie, et la fonction ε sera obtenue en traçant des circonférences de centre O, de rayon D et en mesurant la longueur de l'arc compris dans cette aire.

Pour tracer une courbe $C_{ir\psi}$, il suffit d'utiliser de nouvelles coordonnées en transportant parallèlement à lui-même l'axe SZ et QZ'. Les trajectoires issues de Q sont alors décrites par les équations (2) et (3) mais le diaphragme Δ_i aura pour équation :

$$\rho_i(r, \psi) = \sqrt{R_i^2 - r^2\sin^2(\theta_i + \psi)} - r\cos(\theta_i + \psi) \qquad (9)$$

l'angle θ_i représente la rotation du plan méridien entre l'origine S et le plan de Δ_i.

La courbe $C_{ir\psi}$ sera déduite de C_i en multipliant toutes les ordonnées par le rapport :

$$\rho_i(r, \psi)/R_i. \qquad (10)$$

La méthode ainsi établie permet de résoudre le problème en toute rigueur quel que soit le dispositif utilisé mais, en pratique, afin de mettre les résultats sous une forme facilement utilisable, il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations.

Considérons un spectromètre muni du même dispositif que dans le cas d'une source ponctuelle, c'est-à-dire un seul diaphragme intérieur et une série de diaphragmes sur la caustique, tels que Δ_6, Δ_8, Δ_9.

Si l'ouverture utile ε est suffisamment petite, tous ces diaphragmes restent voisins et, en supposant une source de petites dimensions, le rapport 10 prendra la valeur moyenne :

$$\frac{\rho_i}{R_i} \# 1 - \frac{r}{R_F} \cos \psi^* \tag{11}$$

avec $\psi^* = \psi + \theta_F$ si l'on appelle θ_F l'angle de rotation entre la source et le plan de l'anneau de focalisation de rayon R_f.

Dans ces conditions, la portion de surface limitée par les courbes $C_{i,\psi}$ se déduira par affinité de la figure initiale (fig. 3*c*) en multipliant toutes les ordonnées par le rapport (11). Au point de vue de la détermination de ε; cette transformation consiste en première approximation à se rapprocher de l'origine O d'une quantité égale à $D \frac{r}{R_F} \cos \psi^* . \sin^2 \alpha$. La courbe représentant la variation de ε en fonction de $\Delta D / D_0$ se déduit donc de la figure 4*c* par une translation d'une longueur égale à $\frac{Dr}{R_F} \cos \psi^* . \sin^2 \alpha$. L'intégrale se met alors sous la forme :

$$\Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D_0}\right) = \frac{4 \sin \alpha}{s^2} \int_0^s dr \int_0^{2\pi} r\varepsilon\left(\frac{\Delta D}{D_0}, r \cos \psi^*\right) d\psi^* \tag{12}$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D_0}\right) = \frac{8 \sin \alpha}{s^2} \int_{-s}^{+s} (s^2 - r^2)^{1/2} \varepsilon\left(\frac{\Delta D}{D_0}, r\right) dr. \tag{13}$$

L'expression à intégrer se compose du produit de deux fonctions dont l'une représente une circonférence, l'autre une portion d'arc de parabole et qui sont décalées d'une quantité proportionnelle à $\frac{\Delta D}{D_0}$. Dans ces conditions, la forme de la courbe caractéristique dépendra essentiellement du rapport des largeurs de ces deux figures qui, d'après (12), est égal à :

$$\sigma = \frac{2s \sin^2 \alpha}{R_F A \varepsilon^2_{max.}} . \tag{14}$$

On peut vérifier d'après (5) que $\sigma = \frac{2s}{\delta R_s}$ en appelant δR_s la largeur, perpendiculairement à l'axe, de l'anneau de focalisation dans le cas d'une source ponctuelle et d'une ouverture $\alpha \pm \varepsilon$.

On a porté sur la figure 5 les courbes $s^2 \Omega_s\left(\frac{\Delta D}{D_0}\right)$ déterminées par intégrations graphiques pour différentes valeurs du rapport σ.

Il est intéressant de rechercher la valeur optimum de σ lorsque l'activité superficielle de la source est fixée. Dans ce cas, l'intensité maximum reçue dans le récepteur est proportionnelle à $s^2 \Omega_{s\,max.}$, c'est-à-dire que, pour une valeur donnée de σ elle sera proportionnelle

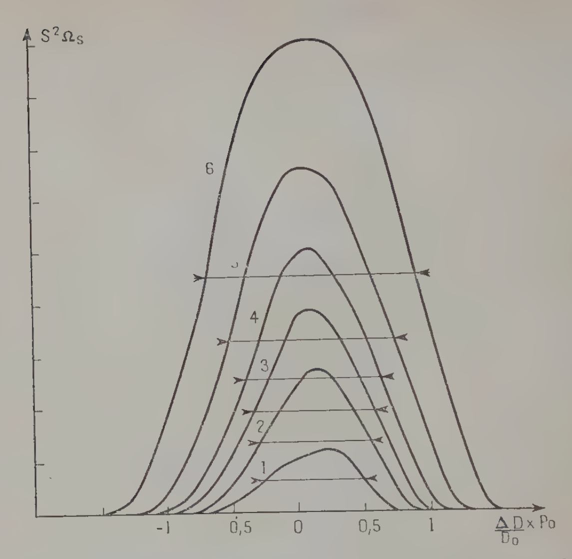


Fig. 5. — Courbes caractéristiques pour différentes valeurs du rayon S de la source.

à $P^{5/2}$; on doit donc chercher le maximum de l'expression $s^2\Omega_{s\,max.}P^{-5/2}$, ou encore de $\sigma^2(\Omega_s/\Omega_0)(P_{1,2}/P_0)^{-5/2}$ qui lui est proportionnelle. On voit sur la courbe de la figure 6 que ce maximum se produit vers $\sigma = 1$, c'est-à-dire lorsque le diamètre de la source est égal à l'élargissement de l'anneau de focalisation provoqué par l'ouverture 2ε du faisceau. Ce résultat est nettement différent des valeurs $\sigma = 2$ ou $\sigma = 4$ auxquelles d'autres auteurs avaient été conduits (D_2P_2).

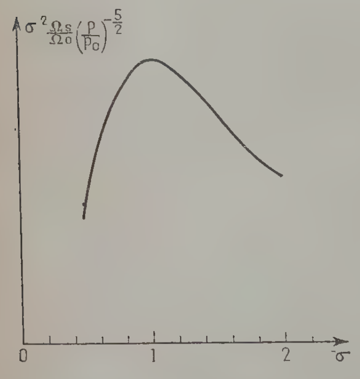


Fig. 6. — Recherche du diamètre optimum de la source.

Théorie du spectromètre à lentille magnétique.

Cas général. — Le principe des spectromètres à lentille magnétique repose sur deux théorèmes fondamentaux de l'optique électronique (S_6) :

1° Pour des électrons monocinétiques, tout champ magnétique de révolution, établi dans un espace dépourvu de charges, se comporte,

dans le domaine d'approximation de Gauss, comme un système optique convergent dont la convergence croît lorsque la vitesse des électrons diminue.

2° Dans ces conditions, le système possède une aberration de sphéricité qui est toujours positive, c'est-à-dire que les trajectoires convergent d'autant plus qu'elles sont plus éloignées de l'axe.

Ces deux théorèmes montrent que les propriétés utilisées dans le cas du champ uniforme sont tout à fait générales et qu'il est possible de faire un spectromètre avec n'importe quel champ magnétique pourvu qu'il soit de révolution. Le principe sera toujours le même : on peut se contenter d'un trou sélecteur sur l'axe (D_3) mais les résultats sont meilleurs lorsque l'on utilise la focalisation annulaire et les propriétés de la caustique (F_3) (H_1) (H_3).

Pour faire une théorie complète permettant de calculer la luminosité et le pouvoir séparateur, il suffit en principe de définir la fonction H(Z) donnant l'intensité du champ sur l'axe puisque les relations :

$$\text{div}\,\vec{H} = 0 \qquad \text{rot}\,\vec{H} = 0$$

permettent ensuite de calculer le champ en tout point.

Malheureusement, les équations différentielles qui représentent les trajectoires ne sont généralement pas intégrables. Il est possible de faire le calcul numérique précis dans un cas particulier, comme l'ont fait Keller et al. (K_5) à l'aide d'une machine à calculer électronique. Cette méthode est laborieuse et, quand on désire seulement avoir une indication sur l'allure des phénomènes, on peut faire une théorie approchée, correspondant au domaine du troisième ordre en optique, en utilisant les coefficients classiques d'aberration chromatique C_c et d'aberration de sphéricité C_s (G_2, V_2). La validité des résultats ainsi obtenus peut être contrôlée dans le cas du champ uniforme, puisque l'on connaît alors les valeurs exactes. On constate un accord satisfaisant lorsque α n'est pas trop grand. Néanmoins, les formules approchées restent insuffisantes pour être utilisées directement dans une réalisation pratique.

Les calculs de Grivet (G_2) ont été conduits en assimilant le champ à une cloche de Glaser de la forme $H = H_0\left(1 + \frac{Z_2}{a^2}\right)^{-1}$ ce qui permet d'établir une expression analytique pour les éléments cardinaux et les coefficients d'aberration (G_3).

Il est possible ainsi de calculer le pouvoir séparateur en fonction du paramètre $k = a\left(\frac{H_0}{2H\rho}\right)$.

Le raisonnement conduisant aux conditions optima dans le cas d'une source étendue peut être calqué sur celui qui a été développé dans le cas du champ uniforme ; on arrive donc au même résultat :

$$\delta R_F = \delta R_s = 2S_F.$$

δR_F : largeur de la fente annulaire dans le plan de l'anneau de focalisation.
δR_s : largeur de l'anneau si la source était ponctuelle.
$2S_F$: élargissement de l'anneau dû au diamètre 2S de la source.

Contrairement à ce qui est souvent admis, S_F est différent de S, même lorsque la lentille est utilisée avec un grossissement unité. En effet, d'après la figure 7, on peut remarquer avec Cotte (C_2) que les rayons du pinceau définissent une imagerie de Gauss dans laquelle le grossissement linéaire est l'inverse du grossissement angulaire, de sorte que :

$$S\varepsilon = S_F \varepsilon_F.$$

Dans le cas du champ uniforme $S = S_F$ et pour une lentille infiniment mince (fig. 7), $S_F = S \frac{1-d}{1}$.

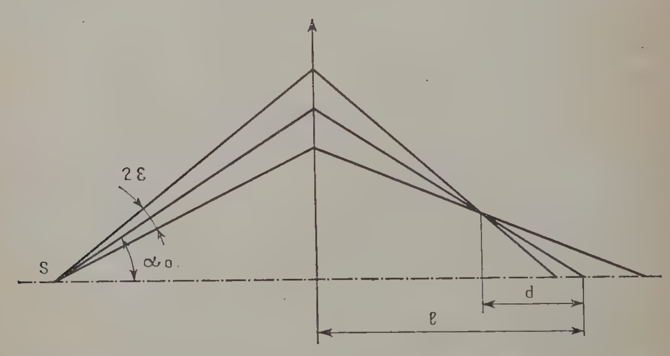


Fig. 7. — Schéma d'un appareil à lentille infiniment mince.

Pour une lentille épaisse, on devine que le résultat est intermédiaire, la théorie approchée ne permet pas de calculer la contraction qui en résulte mais on peut l'observer expérimentalement. Ce phénomène se manifeste notamment sur la figure publiée dans (K_1). Il en résulte une amélioration des performances des spectromètres à lentille mince.

Spectromètre à image intermédiaire. — Dans ce nouvel appareil qui est un cas particulier de spectromètre à lentille, la trajectoire moyenne et le champ magnétique possèdent un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe, à mi-chemin entre la source et le compteur. En outre, la forme du champ est telle que l'anneau de focalisation est situé dans le plan de symétrie. On observe alors une deuxième focalisation sur l'axe, ce qui permet d'employer un compteur très petit.

Slatis et Siegbahn (S_7) ont montré, les premiers, qu'il est possible

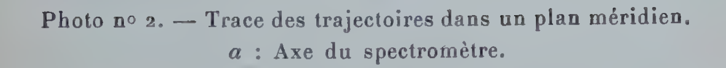


Photo n° 2. — Trace des trajectoires dans un plan méridien.
a : Axe du spectromètre.



Photo n° 3. — Trace des trajectoires dans le plan de l'anneau de focalisation.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

de remplir ces conditions avec un champ tel que $H''_{(z)} > 0$. Ils utilisent pour cela une bobine blindée munie de pièces polaires. On peut également réaliser une forme de champ convenable avec deux bobines sans fer suffisamment écartées, ce qui permet de développer une théorie complète (B_3) (G_2). On constate que cet appareil permet d'obtenir une très grande luminosité (8 o/o dans S_7) avec un pouvoir séparateur modéré.

L'importance de la diffusion est réduite puisque les électrons doivent traverser un double système de focalisation. Le petit diamètre de la fenêtre du compteur constitue un avantage important car il peut permettre d'envisager la réalisation d'un appareil de grande dimensions.

Il faut remarquer, toutefois, que les appareils à bobine blindée sont limités par les phénomènes d'hystérésis, alors que le modèle à deux bobines sans fer demande beaucoup d'ampère-tours. Ces considérations ont conduit à rechercher s'il n'était pas possible d'obtenir une focalisation du même genre avec une bobine unique munie d'un élément correcteur placé sur l'axe (H_4).

Correction d'une lentille magnétique par un élément divergent placé sur l'axe. — La possibilité d'une telle correction a déjà été envisagée théoriquement par E. Persico et G. Nadeau (P_4) (N_3) mais leurs calculs s'appliquent au cas où le dipôle correcteur est situé en dehors du champ principal. Cette condition est difficile à réaliser en pratique et il semble intéressant d'envisager un montage où l'élément divergent est placé au centre, dans le plan de symétrie de l'appareil. Des considérations qualitatives montrent qu'il est ainsi possible d'obtenir une focalisation analogue à celle qui est décrite dans S_7.

Calcul des trajectoires. — On peut envisager le cas d'un dipôle placé dans un champ magnétique uniforme. La forme des trajectoires est donnée par :

$$\frac{\partial^2 r}{\partial Z^2} = -\frac{\left(1+\frac{\partial r}{\partial Z}\right)^2\left(\frac{\partial A^2}{\partial r}-\frac{\partial r}{\partial Z}\frac{\partial A^2}{\partial Z}\right)}{2(H\rho)^2\left(1-\left(\frac{A}{H\rho}\right)^2\right)}$$

où r et Z représentent les coordonnées cylindriques,
A représente le potentiel vecteur total,
H définit le moment de l'electron.

Cette expression indiquée dans (Z_1) est valable en toute rigueur pour les trajectoires qui coupent l'axe. On peut l'utiliser par intégrations numériques et approximations successives pour calculer deux trajectoires voisines et voir d'après leur intersection si le moment du dipôle magnétique considéré est trop fort ou trop faible pour assurer la correction. Cette méthode est laborieuse, mais elle a permis d'avoir une idée de la valeur du moment nécessaire.

Il est intéressant également de rechercher l'effet du dipôle en le considérant comme une perturbation du premier ordre. Dans ce cas, les calculs se développent aisément : on arrive à la conclusion que l'effet est convergent si le moment est dirigé dans le même sens que le champ principal, bien que les trajectoires traversent au centre une région où le champ est diminué. Cet effet devient divergent lorsque le sens du moment s'inverse.

Vérification expérimentale. — La vérification a été effectuée en utilisant les éléments du spectromètre décrit plus loin. Le dispositif est représenté sur la figure 8. Source et compteur sont disposés symétriquement et le plan médian contient un diaphragme muni d'une fente annulaire large de 5 mm. La figure 9 représente la variation de la luminosité en fonction du rapport des intensités dans les deux

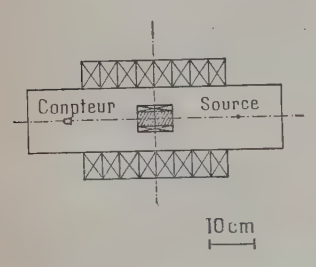


Fig. 8. — Correction annulaire d'une lentille magnétique.

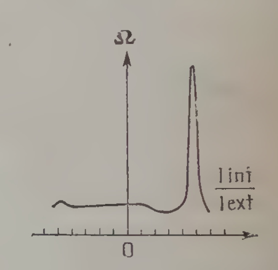


Fig. 9. — Etude de l'influence de l'élément correcteur sur la luminosité du système.

enroulements ; cette courbe a été obtenue en mesurant la hauteur d'une raie électronique intense. On observe un pic correspondant à la correction recherchée. La luminosité maximum est sensiblement égale à celle qui aurait été obtenue avec le dispositif usuel, mais la médiocrité de ce résultat peut s'expliquer en grande partie par les dimensions de la bobine intérieure, ce qui oblige les trajectoires à passer trop près des lignes de courant (cet inconvénient pourrait être évité dans un appareil plus grand où le problème de l'échauffement aurait moins d'importance).

On constate également que l'élément correcteur semble avoir un effet divergent quel que soit le sens du courant ce qui est en contradiction avec la théorie au premier ordre et il faut en conclure que les mesures ont été faites dans un domaine où les effets du deuxième ordre prennent une importance prépondérante. Le calcul montre en effet que, dans les conditions de l'expérience, le calcul au premier ordre ne reste légitime que pour une variation de convergence inférieure ou égale à 3.10^{-4}, mais cette limite croît rapidement avec l'angle initial entre la trajectoire moyenne et l'axe puisqu'elle atteint

3.10^{-3} lorsque cet angle est égal à 45°. On peut en conclure que l'emploi de grands angles rendra ce type de correction plus avantageux.

Il est possible également de réaliser une correction à l'aide d'une électrode sous tension placée sur l'axe. Il en résulterait une difficulté d'utilisation puisqu'il y aurait deux grandeurs à régler simultanément.

CHAPITRE III

RÉALISATION D'UN SPECTROMÈTRE A LENTILLE MAGNÉTIQUE

Le champ magnétique. — Le spectromètre qui a été réalisé à la suite des différentes considérations développées dans le chapitre précédent est représenté sur la figure 10.

C'est un appareil à lentille épaisse qui évite les inconvénients de la lentille mince tout en réalisant une économie sur le bobinage qui aurait été nécessaire dans le cas du champ uniforme.

Aucune pièce ferromagnétique n'a été utilisée dans la construction car il ressort des différents exemples donnés dans la littérature (S_5) que le blindage d'un tel bobinage diminue peu la puissance électrique consommée. Par contre, aucune précaution particulière n'a été prise pour utiliser des matériaux purifiés, car une impureté magnétique diffuse, ne détruisant pas la symétrie, ne risque pas de perturber le fonctionnement.

Le champ magnétique est produit par 8 bobines constituées chacune par un manchon isolant supportant deux enroulements de ruban de cuivre (section 28 × 0,5 mm.) isolé au papier. Les enroulements sont en sens inverse pour simplifier le problème des bornes. Le poids total de cuivre est de 300 kg. L'évacuation de la chaleur est assurée par une circulation d'eau dans des flasques de cuivre intercalées entre les bobines.

Le tout est enfilé sur un tube de cuivre étiré ($l = 939$ mm., $\Phi_e = 242$ mm., $\Phi_i = 337$ mm.) qui sert à la fois de chambre à vide et de support mécanique. Deux bagues en laiton se vissant sur un filetage prévu aux extrémités du tube permettent de serrer énergiquement pour accroître la stabilité mécanique et améliorer le refroidissement.

Pour le calcul, on peut admettre que l'espace occupé par les conducteurs a les dimensions moyennes :

$$l = 53 \text{ cm.} \qquad r_2 = 22 \text{ cm.} \qquad r_1 = 13 \text{ cm.}$$

le nombre total de spires étant $N = 2\,100$.

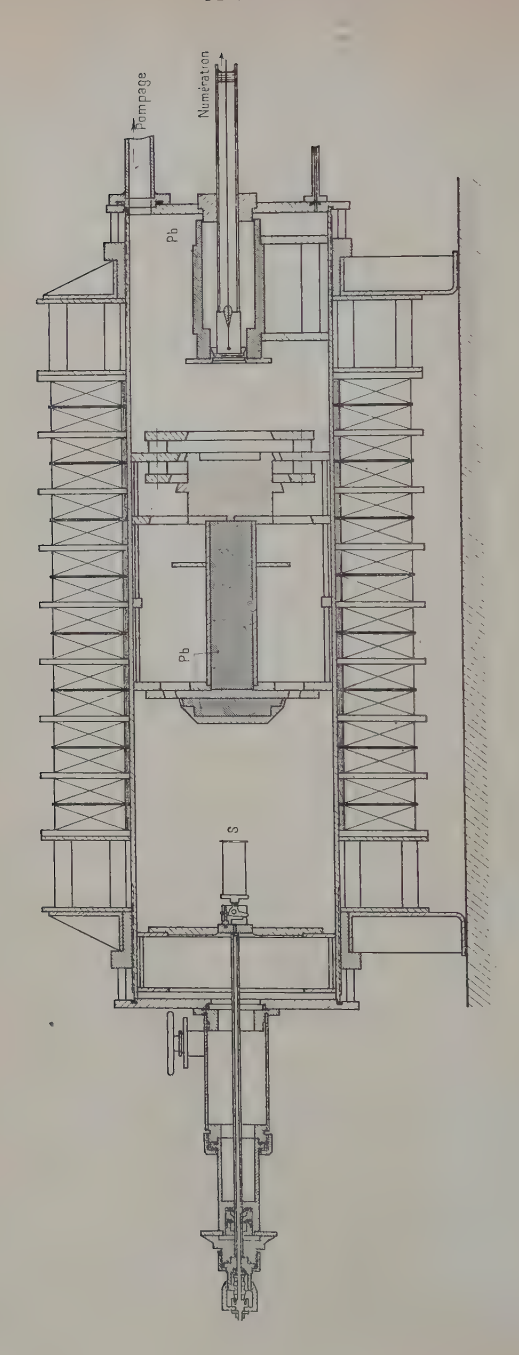


Fig. 10. — Vue en coupe du spectromètre.

Dans ces conditions, l'intensité du champ sur l'axe est donnée par la formule (D_3) :

$$H_{(z)} = \frac{2\pi N i}{10 l (r_2 - r_1)} \left\{ \left(Z + \frac{l}{2}\right) \operatorname{Log} \left(\frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + \left(Z + \frac{l}{2}\right)^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + \left(Z + \frac{l}{2}\right)^2}} \right) - \left(Z - \frac{l}{2}\right) \operatorname{Log} \left(\frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + \left(Z - \frac{l}{2}\right)^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + \left(Z - \frac{l}{2}\right)^2}} \right) \right\}$$

On en déduit la courbe de la figure 11. Le champ au centre est :

$$H_0 = 41{,}8 \Gamma A^{-1}$$

et la largeur à mi-hauteur : $2a = 57$ cm.

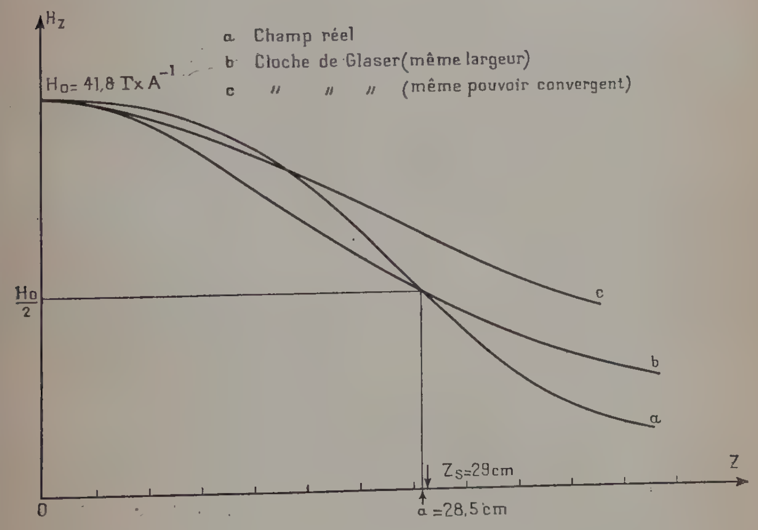


Fig. 11. — Intensité du champ sur l'axe.

Le courant est fourni sous 130 V. par une génératrice de 18 kW entraînée par un moteur asynchrone. On règle l'intensité à la valeur voulue en mettant des résistances en série (réglage discontinu) et en faisant varier le courant d'excitation (réglage fin).

Lorsque toutes les bobines sont en série, l'intensité maximum est de 40 ampères. On observe alors un échauffement de 30°, ce qui

correspond pour le cuivre à une dilatation relative de 5.10^{-4}. Si tout l'appareil était fait du même métal porté à la même température, la dilatation n'affecterait pas la précision des mesures. Comme cela n'est pas réalisé, il faut considérer cette valeur comme une limite supérieure de l'erreur commise.

En admettant que les isolants peuvent supporter une élévation de température de 80°, il est possible de diviser le bobinage en deux moitiés branchées en parallèle parcourues chacune par 60 ampères. Dans ce cas, les mesures sont délicates par suite de la nécessité d'équilibrer le courant dans les deux branches.

Avec une intensité de 40 ampères, il est possible de focaliser des électrons de 5 Mev. Avec 60 ampères, on peut monter jusqu'à 7,5 Mev environ.

Forme des trajectoires. — Dans le cas présent, quelques essais effectués par la méthode de Loeb (L_8) ont montré que son utilisation pouvait être envisagée mais qu'elle posait un certain nombre de problèmes mécaniques délicats. La méthode des plaques photographiques a été adoptée car elle fournit sans difficulté toutes les données désirables avec une précision suffisante (S_8).

Les opérations effectuées sont les suivantes :

1° Le spectromètre est monté avec un diaphragme sélecteur d'angles situé environ au quart de la distance source-compteur. On choisit l'ouverture maximum compatible avec les dimensions géométriques de l'appareil. Le compteur et la source sont à leur place définitive. On cherche l'intensité correspondant au maximum d'une raie intense (en pratique : raie F du Th B).

2° On introduit une plaque photographique qui est placée pour que sa position soit géométriquement bien définie, la face sensible étant dans un plan méridien dans la région où l'on s'attend à observer l'anneau de focalisation.

Une fois l'appareil remonté et vidé, on introduit une source intense de Th B et le courant est maintenu à la valeur trouvée précédemment pendant le temps nécessaire pour avoir une impression suffisante.

Avec les plaques utilisées (Guilleminot superfulgur) et des sources de $\sim$ 10 mc, le temps de pose était de l'ordre de 4 heures.

En principe, l'image observée (photo n° 2) donne tous les renseignements voulus sur la position de la caustique et l'épaisseur de l'anneau, mais afin d'éviter les erreurs pouvant résulter de petites dissymétries dans le montage, il est préférable de retenir seulement l'indication concernant l'abscisse Z_F de l'anneau de focalisation.

3° On opère comme précédemment mais en disposant la plaque perpendiculairement à l'axe en Z_F. Il est alors possible de mesurer avec précision le diamètre et la largeur de l'anneau, ce qui fixe les dimensions du diaphragme principal.

Il est bon de faire quelques poses avec la plaque normale à l'axe au voisinage de Z_F pour contrôler la forme de la caustique. Une pose à la place du compteur permet de contrôler si le diamètre de la fenêtre est suffisant.

La photo n° 3 a été obtenue avec une plaque située en Z_F perpendiculairement à l'axe et sur laquelle on a fait trois poses différentes :

a) pose normale ;

b) pose avec un courant plus intense pour provoquer une contraction de la figure. On peut en déduire la constante d'aberration chromatique C_c ;

c) pose avec le courant normal et une source excentrée pour avoir un étalonnage des graduations du système de centrage.

Résultats et contrôle théorique. — Les trajectoires des rayons paraxiaux sont définies par l'équation (Z_1) :

$$\frac{\partial^2 r}{\partial Z^2} = -\frac{1}{D^2} r h^2$$

en posant $D = \frac{2(H_\rho)}{H_0}$ et $h = \frac{H_Z}{H_0}$.

Il est possible de résoudre cette équation par intégration numérique par une méthode d'approximations successives. En utilisant la courbe de la figure 11, lorsque la source et le récepteur sont symétriques et distants de $L = 58$ cm., on obtient ainsi une forme de trajectoire presque sinusoïdale. Le calcul donne $D = 17.4$ cm.

Le calcul assimilant le champ à une cloche de Glaser (G_3) ayant les mêmes valeurs pour H_0 et a conduit à $D = 16,7$.

La forme de la trajectoire permet de déterminer l'ouverture du faisceau qui est admis par les diaphragmes employés. On trouve alors $\alpha = 25°15'$ et $\varepsilon = 2°45'$.

Les coefficients d'aberration sont donnés par (Z_1) (G_4) :

$$C_s = \frac{1}{12 D^2} \times \int R^4\left(16 \frac{H^4}{D^2} + 5H'^2 - HH''\right) dZ$$

$$C_c = \frac{2}{D^2} \times \int R^2 H^2 dZ$$

en posant $R\alpha = r$.

D'après les méthodes habituelles, ces coefficients s'obtiennent en effectuant les intégrations le long d'une trajectoire gaussienne issue de S. Une telle trajectoire est différente de la trajectoire réelle puisque l'image gaussienne de S est plus éloignée que la fenêtre du compteur. On doit alors observer que le grossissement est légèrement supérieur à l'unité. Il est possible de procéder plus simplement en adoptant le raisonnement de Verster (V_2) qui montre que l'on reste dans le même domaine d'approximation en effectuant les intégrations

le long de la trajectoire gaussienne qui joint la source au compteur. Pour cette trajectoire, le grossissement est égal à un.

On calcule ainsi à l'aide des courbes H(Z) et r(Z) les valeurs $C_s = 49$ cm. et $C_c = 68{,}5$ cm. La courbe b, figure 11, représentant une cloche de Glaser ayant même demi-largeur, aurait donné :

$$C_s = 52{,}5 \text{ cm.} \qquad C_c = 68{,}5 \text{ cm.}$$

La courbe C, figure 11, représente une cloche de Glaser ayant le même pouvoir convergent que le champ réel. On trouve alors :

$$C_s = 41{,}6 \text{ cm.} \qquad C_c = 64{,}4 \text{ cm.}$$

Expérimentalement, on constate qu'il faut 3,23 ampères pour focaliser les électrons de la raie F du Th B ($H\rho = 1\,388{,}5$ d'après L_5 et S_{15}) alors que le calcul de l'expression :

$$H_0 = 2\frac{(H\rho)}{D}\left(1 - \frac{C_s\alpha^2}{C_c}\right)$$

laisse prévoir $H_0 = 137\Gamma$, c'est-à-dire $I = 3.29$ ampères. L'accord est moins bon en ce qui concerne les coordonnées de l'anneau de focalisation pour lesquelles l'approximation du premier ordre donne (G_2) :

$$L - Z_F = 2C_s\alpha^2 = 19 \text{ cm.}$$
$$r_F = 2C_s\alpha^3 = 8{,}4 \text{ cm.}$$

alors que l'on observe :

$$L - Z_F = 12{,}05 \pm 0{,}10 \text{ cm.}$$
$$r_F = 5{,}65 \pm 0{,}05 \text{ cm.}$$

L'élargissement de l'anneau est difficile à mesurer avec précision par suite de l'incertitude sur le diamètre exact de la source. L'observation des photographies permet d'évaluer :

$$\delta R_s = 1{,}8 \pm 0{,}3 \text{ mm.}$$

et :

$$S_F = (0{,}90 \pm 0{,}3)S$$

alors que théoriquement $\delta R_s = 3C_s\alpha\varepsilon^2 = 1{,}5$ mm.

Vérification expérimentale. — Les données précédentes ont permis de réaliser trois systèmes de diaphragmes destinés à des sources de 2 mm., 6 mm. et 10 mm. de diamètre.

Pour la source de 2 mm., on se trouve placé à peu près dans les conditions optima. Le pouvoir séparateur est donné par l'expression :

$$P = 0{,}92P_0 = 0{,}92\frac{0{,}9S}{\alpha C_c} = 5{,}5\,10^{-3}.$$

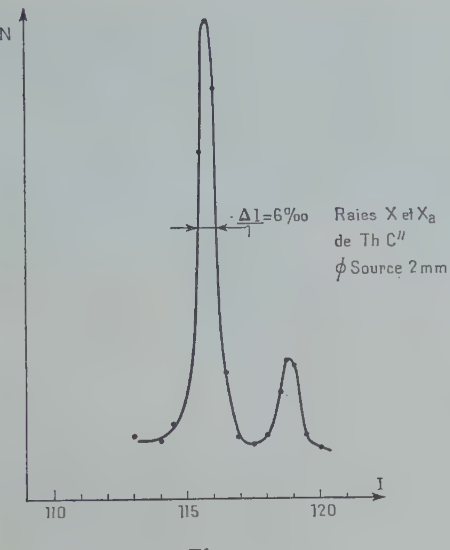


Fig. 12.

Expérimentalement, on observe un pouvoir séparateur de $6 \pm 0,5$ o/oo (fig. 12).

Pour les sources plus larges, comme il n'était pas possible d'augmenter Ω_0 pour rester dans les conditions optima, on s'est contenté

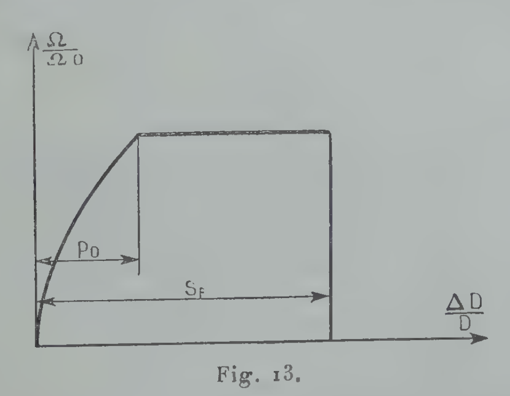


Fig. 13.

d'élargir l'ouverture au voisinage de l'anneau de focalisation pour laisser un intervalle égal à S_F. Dans ces conditions, les diaphragmes d'ouverture qui sont restés en place jouent un rôle important et la théorie développée précédemment ne peut plus s'appliquer. Mainte-

nant, la courbe caractéristique relative à une source ponctuelle a la forme représentée sur la figure 18 et celle que l'on doit observer avec une source étendue peut s'en déduire en faisant le produit de deux fonctions dont l'une représente la courbe de la figure 13 et dont l'autre représente un cercle (D_2). Cette façon de procéder néglige la correction secondaire provenant du fait que le diaphragme d'ouverture n'est pas vu sous le même angle par les différents points de la source. On doit donc s'attendre à trouver une valeur un peu trop faible. Effectivement,

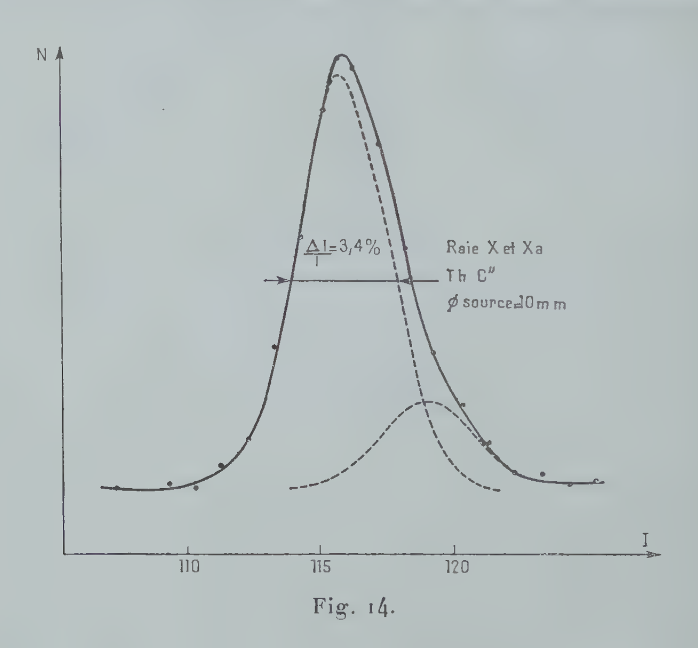


Fig. 14.

le calcul donne des pouvoirs séparateurs de 1,8 o/o et 3 o/o respectivement alors que l'on observe 2 o/o et 3,4 o/o (fig. 14).

Pouvoir collecteur. — Le pouvoir collecteur défini par les diaphragmes d'ouverture est $\Omega_0 = \varepsilon \sin \alpha = 2$ o/o de 4π (la valeur 2,5 o/o publiée dans (H_5) provient d'une estimation moins précise).

Le pouvoir collecteur effectif (désigné par « overall gathering power » dans P_1), qui résulte de l'ensemble des diaphragmes est de 1,4 o/o pour la source de 2 mm., 1,85 o/o pour la source de 6 mm. et 1,95 o/o pour celle de 10 mm.

Le vide. — L'appareil est évacué au moyen d'une pompe à palettes à double étage et d'une pompe à diffusion d'huile ayant un débit de 100 l. s^{-1}.

Les mesures ne sont effectuées que lorsque la pression lue sur une jauge Philips est inférieure à 10^{-4} mm. de Hg. Pour cette valeur, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de 4 m. alors que la longueur des trajectoires est de 75 cm. environ.

Le compteur. — Le compteur cloche d'un type classique est protégé par un blindage en plomb. On a constaté expérimentalement que la fenêtre devait avoir un diamètre minimum de 2,5 cm. pour suffire dans tous les cas.

Les études d'électrons très énergiques ont été faites avec un comp-

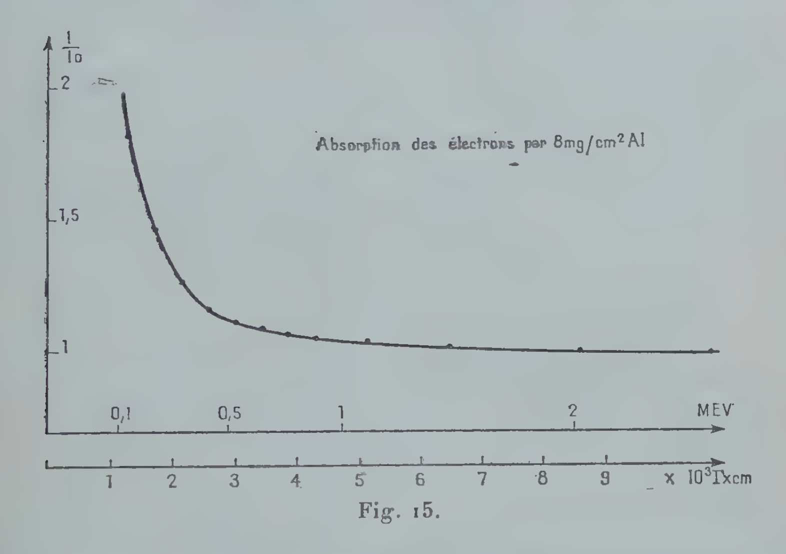


Fig. 15.

teur scellé à fenêtre d'aluminium de 8 mg./cm². Pour les basses énergies, on dispose d'un compteur démontable muni d'une fenêtre de formvar. Ce compteur est évacué en même temps que le spectromètre et, ensuite, il est rempli avec le mélange classique (8 cm. argon, 1,5 en alcool). Le film de formvar est soutenu par une grille en fils de nylon de 3,5/100 mm. La grille ayant des mailles de 1 mm. couvre donc 7 o/o de la surface. Etant donné leur diamètre, ces fenêtres sont d'une préparation délicate et la vie du compteur est limitée à quelques jours.

L'absorption produite par la fenêtre de 8 mg. d'aluminium a été déterminée en comparant les résultats des mesures faites avec le premier compteur et avec le deuxième. Le facteur de correction est représenté sur la figure 15.

L'absorption produite par la fenêtre du deuxième compteur a été évaluée en comparant les résultats d'une mesure faite avec un film de

0,1 mg./cm² supporté par la grille habituelle avec ceux d'une autre mesure faite avec un film de 0,2 mg./cm² supporté par une grille comportant deux fois plus de fils. Le facteur de correction représentant le rapport des deux est représenté sur la figure 16. Il montre la limite à partir de laquelle on peut considérer que la transparence est 100 o/o. On peut le considérer comme une limite supérieure de la correction à appliquer pour une fenêtre de 0,1 mg./cm².

La courbe 16 est en bon accord avec les résultats de Saxon (S_9). Le facteur de correction pour la fenêtre d'aluminium est supérieur à celui trouvé par une autre méthode par Chang et Cook (C_3).

Toutes les mesures sont basées sur l'hypothèse que l'efficacité du compteur reste constante quelle que soit l'énergie. Il est possible de

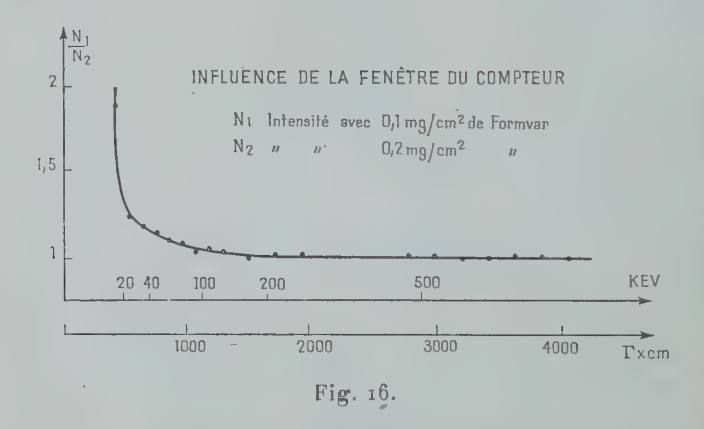


Fig. 16.

vérifier dans une certaine mesure la validité de cette hypothèse en faisant varier la tension du compteur dans les limites de son palier, cette variation ne doit pas modifier la forme d'un spectre continu. Expérimentalement, le seul effet supérieur à 1 o/o est resté localisé dans les basses énergies au voisinage de la coupure produite par la fenêtre. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet du champ électrique du compteur.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU RAYONNEMENT DE Au^{198}

Introduction. — Le radioélément Au^{198} a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux (N_3) ce qui s'explique en partie par la facilité avec laquelle on l'obtient en grande intensité par irradiation de l'or

naturel Au^{197} par les neutrons. Sa période de 2,7 jours est suffisante pour permettre des expériences assez longues et la variété de son rayonnement a permis de lui appliquer successivement les principales techniques de la physique nucléaire.

Dans ses grandes lignes, le schéma de désintégration a été rapidement établi : on observe un spectre β suivi par un rayonnement γ de 0,411 Mev partiellement converti. En dehors de ces faits, la situation est restée plus confuse en ce qui concerne l'existence d'autres rayonnements de faible intensité. En outre, la forme du spectre β mérite d'être étudiée avec attention car le type d'interdiction n'est pas connu avec certitude et les valeurs généralement admises pour les changements de spin conduisent à des contradictions.

Etude du rayonnement γ. — Cette étude a été entreprise à la suite de la publication de Cavanagh et al. (C_4) signalant la présence de deux raies γ peu intenses d'énergie supérieure à 0,411 Mev.

Si l'on excepte une indication incertaine donnée par la méthode d'absorption (R_2), ces raies n'avaient été observées jusqu'alors que par Pringle et Standil (P_6) au moyen d'un compteur à scintillation tandis que d'autres auteurs ($S_{12}H_8$), disposant de spectromètres magnétiques, ne signalent que la raie principale.

Les sources que nous avons employées étaient constituées par des disques d'or de 0,2 mm. d'épaisseur, irradiés dans la pile de Châtillon et enfermés dans une capsule de laiton d'épaisseur suffisante pour arrêter les rayons β. Dans ces conditions, on observe un fond continu d'électrons Compton provenant des photons de 0,411 Mev. La limite supérieure de la distribution est masquée par les photoélectrons arrachés au récipient. Au-delà, on constate que l'intensité continue à décroître légèrement donnant une indication de l'existence d'un rayonnement d'environ 1 Mev.

La figure 17 représente le spectre observé lorsque l'on place devant le récipient porte-source un radiateur de plomb de 50 μ d'épaisseur. On observe cinq pics produits par l'effet photoélectrique de rayonnements γ de 0,411, 0,673 et 1,075 Mev. Les raies correspondant aux niveaux K et L sont bien séparées pour les deux premiers alors que, pour le troisième, la raie L se manifeste seulement par un élargissement à la base de la raie principale. L'épaisseur du plomb provoque un élargissement qui se remarque surtout pour la raie de 0,411 Mev, il en résulte un léger déplacement des pics dont il est tenu compte dans l'évaluation des énergies. L'emploi d'un radiateur plus mince n'aurait pas permis d'observer les raies faibles.

L'intensité relative des trois rayonnements $\gamma_1\gamma_2$ et γ_3 a été calculée d'après la surface des pics et la variation de section efficace photoélectrique avec l'énergie.

La précision de cette détermination est limitée surtout par le fait

qu'il est difficile de fixer la base des raies en faisant la part de l'effet Compton.

Vers les hautes énergies, l'étude a été poursuivie jusque vers 3,5 Mev dans le but de rechercher le rayonnement de 2,5 Mev signalé par Sizoo (S_{13}). Aucun indice n'a été relevé alors que la précision des mesures aurait permis de déceler un rayonnement d'intensité 3.10^{-4}.

Vers les basses énergies, l'utilisation d'un radiateur d'or de 20 mg./cm² a permis de retrouver les deux pics signalés par Cavanagh (C_4) pour lesquels nous trouvons $W_4 = 54,5 \pm 1$ Kev et

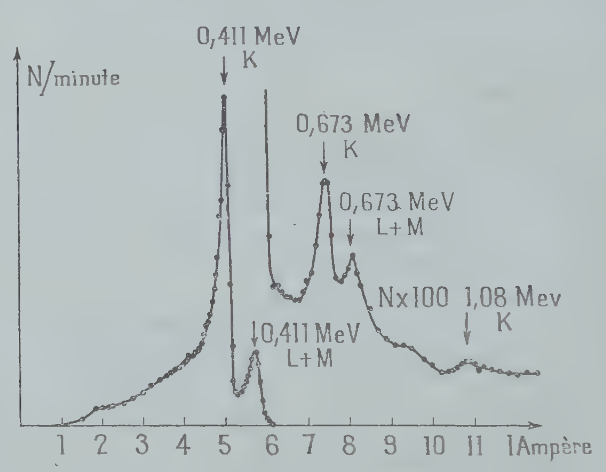


Fig. 17. — Etude du rayonnement γ de Au^{198}.

$W_5 = 64,5 \pm 1$ Kev. Ces deux pics s'expliquent par l'effet photoélectrique sur les couches L et M de deux rayonnements de 68,5 et 78,5 Kev et d'intensité égale à 5 o/o environ. Ces rayonnements s'interprètent comme étant les raies K_α et K_β de l'or excitées dans l'épaisseur de la source par son propre rayonnement. Cavanagh a montré par absorption sélective que ces raies ne provenaient ni du mercure ni du platine (possibilité de capture K). Nous n'avons pas repris cette vérification car l'hypothèse de la capture K avait été déjà éliminée par Renard (R_2). En outre, le spectre β d'une source mince ne montre aucune raie de conversion provenant d'un tel rayonnement.

Les résultats concernant les raies γ_2 et γ_3 sont portés dans le tableau I où figurent également les valeurs publiées par les autres auteurs.

TABLEAU I

Auteurs	Réf.	Méthode	W_2 Kev	W_3 Kev	$\frac{I_2}{I_1}$	$\frac{I_3}{I_1}$	$\frac{I_2+I_3}{I_1}$
Pringle et Standil	P_6	Cristal	0,69	1,1			2
Cavanagh et al.	C_5	Spectro	$0,671 \pm 0,009$	$1,092 \pm 0,013$	1,2	0,4	1,6
P. Hubert	H_9	Spectro	$0,673 \pm 0,003$	$1,075 \pm 0,007$	1,4	0,25	1,65
Elliot et Wolfson	E_1	Spectro	$0,6757 \pm 0,0015$	$1,087 \pm 0,002$	0,48	0,13	0,61
Brosi et al.	B_4	Cristal	0,68	1,09	1	0,2	1,2

La raie de 1,08 Mev est trop peu intense pour se prêter à une mesure précise de la période. Le contrôle de la décroissance du pic photoélectrique dû à γ_2 a donné :

$$T_{\gamma_2} = T_{\gamma_1}(1,01 \pm 0,025).$$

L'accord général sur les intensités relatives est assez bon (sauf en ce qui concerne E_1) ce qui permet d'éliminer l'hypothèse d'une impureté de la source. On ne connaît pas de radioélément voisin émettant des γ de cette énergie et qui aurait pu en être rendu responsable.

Recherche des raies de conversion. — Pour cette recherche qui a été conduite en même temps que l'étude du fond continu β, les sources étaient constituées par des disques d'or battu d'une densité superficielle égale à 0,16 mg./cm² déposés sur un support de formvar de 30 μg. et mises à la masse par un fil d'argent de 3/100 mm. Certaines mesures ont été faites avec des sources de 6 mm. de diamètre et un pouvoir séparateur de 2 o/o. D'autres avec des sources de 1 cm. et un pouvoir séparateur de 3,3 o/o. Le spectre observé est représenté sur la figure 24.

Les raies de conversion du γ de 0,411 Mev dont l'énergie est connue avec une grande précision (D_4) ont permis de contrôler l'étalonnage de l'appareil. Leur forme a été soigneusement étudiée pour en déduire la valeur des coefficients de conversion. On a trouvé :

$$\alpha_K = 3 \pm 0,1 \qquad \text{et} \qquad \alpha_{L+M\ldots} = 1,5 \pm 0,1.$$

On peut en conclure que le rayonnement γ_1 est un quadrupôle électrique. Il n'a pas été possible, par manque d'intensité, d'observer les raies de conversion de γ_2 et de γ_3. Toutefois, ces raies auraient été mesurées par Elliot et Wolfson (E_1) qui en concluent que γ_2 et γ_3 sont respectivement dipôle magnétique et quadrupôle électrique.

D'une façon générale, nous n'avons observé aucune raie de conversion en dehors de celle du photon de 0,411 Kev. La sensibilité des mesures aurait permis de déceler :

$$\alpha \times \frac{I_\gamma}{I_{\gamma_1}} = 5 \cdot 10^{-4}.$$

Etude du fond continu β. — Les résultats publiés jusqu'à présent concordent pour signaler une forme permise tout au moins dans la moitié la plus énergique du spectre. Vers les basses énergies, on

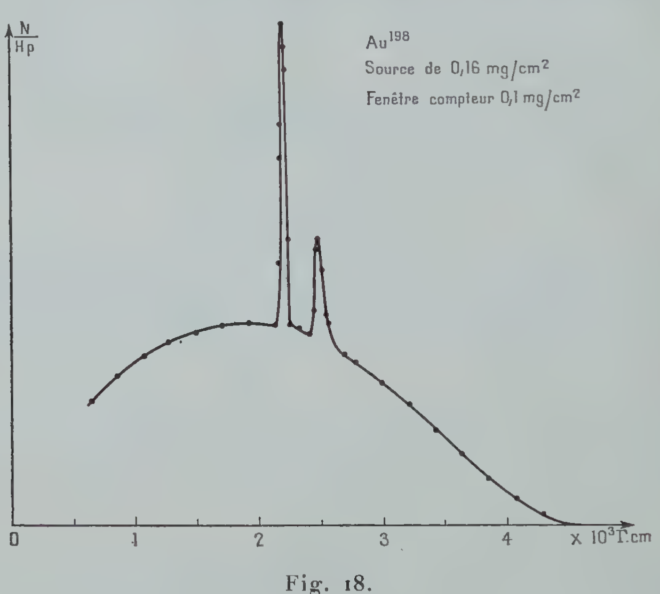


Fig. 18.

constate habituellement un excès d'électrons mous qui semble disparaître lorsque la source est suffisamment mince (L_7). En général, les mesures faites risquent d'avoir été légèrement perturbées par la présence de Au^{199}, elles ne tiennent pas compte non plus de l'existence du spectre mou d'intensité N 1,6 o/o révélé par l'étude des γ et qui a pu être observé directement par une méthode de coïncidences (B_4).

Les sources les plus minces dont nous disposions au cours de cette étude avaient une masse superficielle de 0,16 mg./cm² ; l'influence de cette épaisseur a été contrôlée en étudiant la forme du spectre avec des sources constituées par 1, 2 et 4 couches. On a tracé de cette façon les courbes N_2/N_1 et N_4/N_1 en fonction de Hρ (voir fig. 19). Les points présentent une certaine dispersion due au manque d'intensité. Mais il

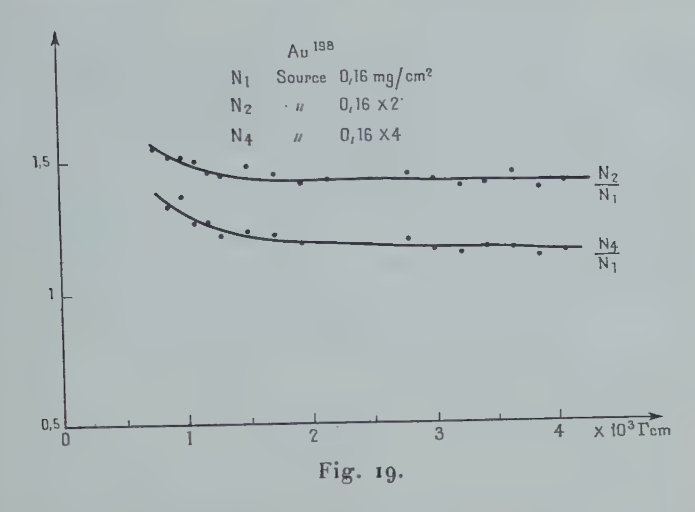


Fig. 19.

serait difficile d'améliorer la précision puisque l'on est limité par la crainte d'introduire Au^{199} (H_{10}).

L'influence de l'absorption de la fenêtre du compteur a été évaluée comme il est indiqué plus haut (fig. 16). Toutefois, il n'a pas paru prudent d'utiliser les résultats au-dessous de 60 Kev.

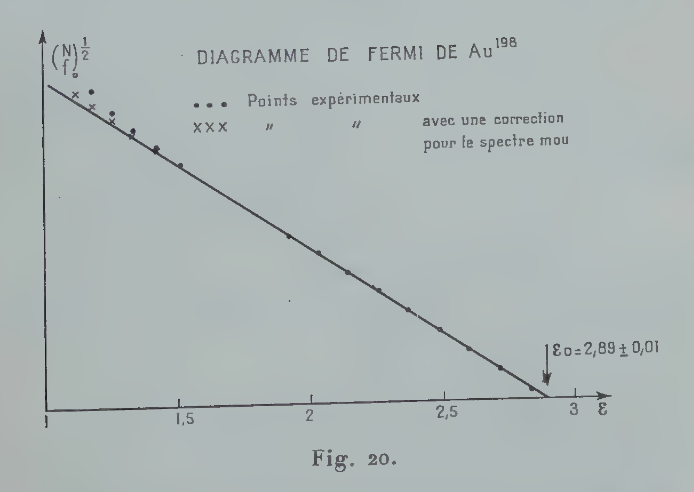


Fig. 20.

La figure 20 montre le diagramme de Fermi obtenu avec les points expérimentaux fournis par une source de 0,16 mg., compte tenu de l'absorption de la fenêtre. On trouve $\varepsilon_0 = 2,89 \pm 0,01$, c'est-à-dire $W_{max.} = 0,965 \pm 0,005$ Mev. Les points obtenus montrent un excès

d'électrons mous à partir de 200 Kev. On a porté également les points obtenus en tenant compte du spectre mou d'énergie maximum 0,29 Mev et d'intensité 1,6 o/o et en appliquant un facteur de correction égal à N_2/N_1. On constate que l'excès d'électrons mous se trouve ramené à 4 o/o pour 60 Kev et que cette différence peut facilement s'expliquer par l'approximation faite en prenant N_2/N_1 comme facteur de correction. En effet, le facteur déduit de la courbe N_4/N_1 est inférieur au triple de celui qui est déduit de N_2/N_1, ce qui prouve que la déformation est plus importante pour les petites épaisseurs.

Schéma de désintégration. — D'après les résultats précédents on est conduit à admettre le schéma de désintégration représenté sur la figure.

Pour les deux spectres de 0,29 et 0,96 Mev. on trouve la même valeur : $\log ft = 7{,}3$, ce qui les classe comme une fois interdits. Le spectre β direct de 1,37 Mev est certainement au moins 10^3 fois moins intense que le spectre principal. D'après E_1, son intensité relative serait 10^{-4}, ce qui donne : $\log ft = 11{,}9$.

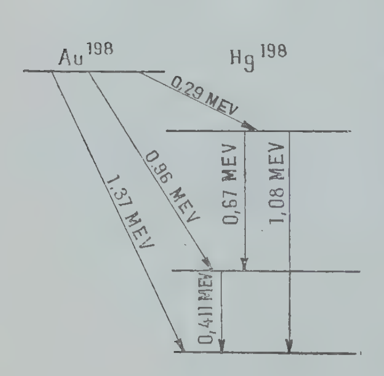


Schéma de désintégration de Au^{198}.

Le noyau Hg^{198}_{80} étant pair-pair doit se trouver dans un état pair et avoir un spin nul. Le premier niveau excité est donc pair avec un spin 2 puisque γ_1 est un quadrupôle électrique.

Le deuxième niveau excité se trouve dans le même état que le premier d'après les valeurs des coefficients de conversion observés par E_1. Ceci est confirmé par le fait que les deux premiers spectres β ont la même valeur du produit ft. Une autre confirmation est apportée par l'embranchement de γ_2 et γ_3 pour lequel le rapport d'intensité théorique cadre bien avec la valeur observée.

Les données du modèle nucléaire en couches permettent de prévoir pour Au^{198} un état impair et un spin 2 (N_5). L'indication concernant la parité est certainement correcte d'après l'ordre d'interdiction des deux transitions β les plus intenses. L'indication concernant le spin doit être rejetée car il en résulterait que la transition β de 1,37 Mev serait interdite au premier ordre elle aussi. On peut lever cette difficulté en admettant que le spin de Au^{198} est égal à 3, ce qui classe la transition de 1,37 Mev comme trois fois interdite mais son produit ft semble alors trop faible. De cette façon, la forme permise du spectre

principal s'explique théoriquement et constitue une confirmation indirecte de l'explication donnée par (P_8) pour la forme du spectre de RaE.

La simplicité du spectre de ce dernier radioélément ayant été mise en doute par Zavelsky et al. (Z_2) qui signalent une raie de conversion à 66 Kev avec une intensité de 0,1 o/o, il nous a paru utile de reprendre cette étude. Les mesures effectuées donnent une limite de 0,02 o/o à l'intensité d'une raie possible dans cette région. La forme observée pour le spectre est en accord avec la forme généralement admise (W_1). Nous avons vainement recherché les raies signalées par (T_2) dans le domaine $10^{+4} < H\rho < 2,5.10^4$.l' cm. L'intensité décelable aurait été égale à 10^{-7}.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE $^{76}_{33}As$

Introduction. — Le radioélément $^{76}_{33}As$ a été signalé pour la première fois par Amaldi et ses collaborateurs (A_1). Ils l'obtenaient par réaction (n, γ) en irradiant l'arsenic naturel par les neutrons lents. Ce corps a été par la suite l'objet d'un grand nombre de travaux destinés à établir sa période, la nature et l'énergie des rayonnements émis et le schéma des niveaux du noyau résiduel.

L'étude la plus récente à ma connaissance est celle qui a été publiée en 1949 par N. Marty, J. Laberrigue et H. Langevin (M_5). Elle a été effectuée au moyen d'un spectrometre semi-circulaire de 12 cm. de diamètre et a porté principalement sur la forme du spectre β. On peut trouver les principales références sur les résultats antérieurs dans la thèse de N. Marty (M_6) dans la table du N. B. S. (N_3).

On peut constater en consultant les différents auteurs que l'accord est assez approximatif surtout en ce qui concerne le nombre et l'énergie des rayonnements γ et que les indications sur leur intensité relative sont peu précises. D'autre part, l'analyse du spectre effectuée jusqu'à présent a été basée sur la supposition que tous les spectres partiels avaient une forme permise alors que les produits ft montrent que l'on a affaire à des transitions interdites. Or, si l'on veut établir un schéma cohérent en ce qui concerne le spin et la parité des niveaux entre lesquels s'effectuent ces transitions, il est difficile d'admettre que l'un au moins de ces spectres n'a pas une forme différente de la forme permise.

Ce sont ces considérations qui m'ont amené à reprendre l'étude du radioélément en question puisque le fait de disposer d'un spectromètre très lumineux et de sources intenses grâce à la mise en service

de la pile de Châtillon pouvait donner l'espoir d'obtenir des renseignements complémentaires.

Le travail effectué a comporté l'étude du rayonnement γ, l'étude de la forme du spectre β et enfin des mesures en coïncidences destinées à lever les doutes qui subsistaient quant à la forme exacte du schéma.

Etude du rayonnement γ. — Les sources utilisées, d'une intensité de l'ordre de 5 mc. étaient préparées par les services du C. E. A. en utilisant l'effet Szilard sur le cacodylate irradié dans la pile de Châtillon. L'arsenic radioactif, livré sous la forme d'une solution d'arséniate de soude, était précipité par SH_2, centrifugé, lavé plusieurs fois et séché à l'alcool avant d'être introduit dans le récipient porte-source. Ensuite, l'expérience était conduite de la façon habituelle.

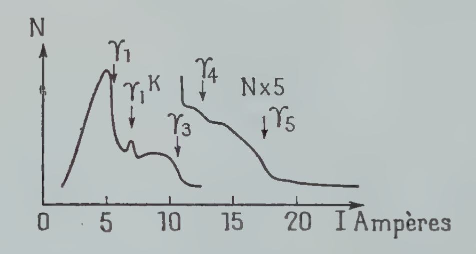


Fig. 21. — Electrons secondaires produits par As^{76} dans un porte-source en cuivre.

La figure 21 représente le spectre obtenu en utilisant un récipient de cuivre. Dans ces conditions, on distingue quatre distributions Compton caractéristiques dont les limites sont indiquées par des flèches. Seul le rayonnement le plus mou donne un effet photoélectrique notable, signalé par une raie élargie.

La figure 22 représente le spectre obtenu en plaçant sur le cuivre une pastille de plomb de 50 μ d'épaisseur (courbe *a*) ou de 100 μ (courbe *b*). Les différentes flèches signalent 6 pics que l'on peut attribuer à l'effet photoélectrique dans le plomb de 5 rayonnements γ différents. Ces différentes raies ont été observées également avec des radiateurs d'argent, d'or et d'uranium et les valeurs précises des énergies ont été obtenues en utilisant un radiateur d'or de 3,6 μ afin de réduire les corrections dues à l'épaisseur. Les renseignements fournis par ces mesures ont été déjà publiés (H_7). Ils sont résumés dans le tableau II tandis que les principaux résultats publiés précédemment sont groupés dans le tableau III. Ce dernier ne comporte pas les résultats obtenus par différents auteurs à la chambre de Wilson ou par absorption, ces méthodes étant, dans le cas présent, moins précises.

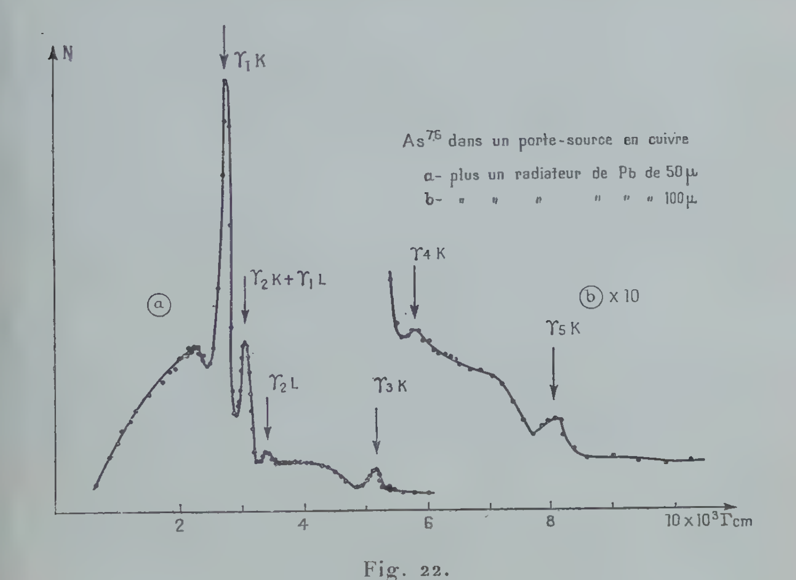


Fig. 22.

TABLEAU II

N°	Energie (en Mev)		Intensité relative $\frac{I}{I_1}$	
	Compton	Photoélectrons	Compton	Photoélectrons
1	0,550	0,555 ± 0,002	1	1
2	—	0,648 ± 0,002	0,07 ± 0,04	0,095 ± 0,01
3	1,17	1,210 ± 0,005	0,21 ± 0,04	0,25 ± 0,02
4	1,4	1,410 ± 0,006	0,014 ± 0,005	0,016 ± 0,004
5	2	2,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,055 ± 0,01

TABLEAU III

Auteurs	Réf.	Energie des γ en Mev			
Miller et Curtis	M_7	0,57	1,25	1,84	2,15
Wu et Havens	W_4	0,557	1,22	1,78	
Siegbahn	S_{10}	0,55	1,2	1,7	
Marty	M_6	0,567	1,25		
Keagy Bair et Maienschen.	K	0,58	1,20	1,76	2,02

Etude du fond continu β. — Préparation des sources. — La solution d'arséniate de soude livrée par le C. E. A. contenait une quantité d'entraîneur de l'ordre de 3 mg. pour une activité de quelques millicuries. Elle était traitée au bain-marie par l'hyposulfite en milieu très acide, l'arsenic précipitait lentement sous sa forme allotropique jaune au début pour virer au brun rouge à la fin. Le précipité était centrifugé, lavé et séché, on en mettait un quart environ dans un petit creuset en pyrex (5 mm. de diamètre) qui était transporté dans un système à évaporation sous vide où l'arsenic se condense sur une lame de formvar aluminé de 20 μg./cm².

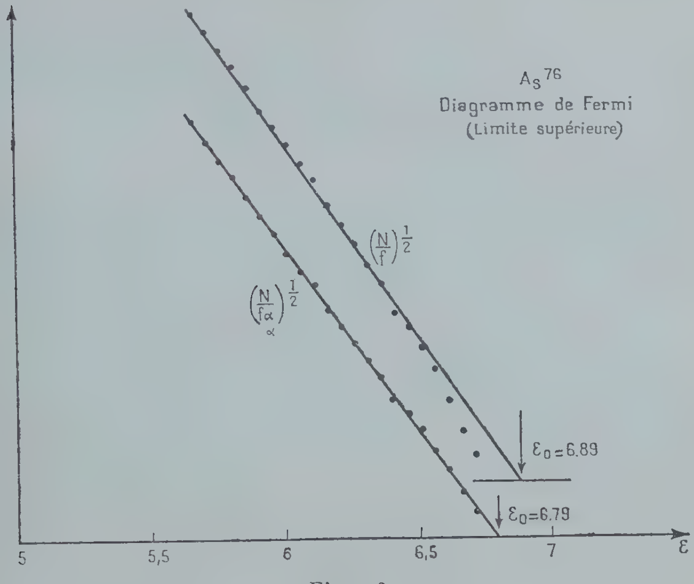
Après l'évaporation, la source est recouverte d'une pellicule de formvar de 10 μg. pour éviter toute contamination de la chambre du spectromètre. La source principale qui a été étudiée avait au total une épaisseur de 90 μg/cm². Les résultats ont été comparés avec ceux donnés par une source d'épaisseur double sans qu'aucune différence supérieure à 2 o/o ait pu être décelée depuis la limite supérieure jusqu'à 100 Kev.

Les mesures ont été faites successivement avec un compteur à fenêtre d'aluminium de 8 mg./cm² puis avec un compteur à fenêtre de formvar de 0,1 puis 0,2 mg./cm². La forme du spectre a été suivie pendant 5 jours et a montré une décroissance régulière tant que l'intensité dans le compteur restait inférieure à 4 000/minute. La période observée, $26,4 \pm 0,2$ heures, est en assez bon accord avec la valeur de 26,2 heures donnée par Philipp et Rehbein (P_5). Elle est plus faible que les valeurs trouvées précédemment par Weil (W_5) ($T = 26,75$ heures) et par Mandeville (M_9) ($T = 26,9 \pm 0,3$ heures).

Décomposition du spectre. — L'étude a comporté au début des mesures alors que la source était encore très intense un examen attentif de la limite supérieure du spectre dans la région où sur un intervalle de 0,55 Mev au moins les rayons β observés appartiennent à une transition simple. Le spectromètre étant réglé pour utiliser une source de 1 cm. de diamètre, il a été nécessaire de corriger l'effet du pouvoir séparateur sur les derniers points mesurés. Cette correction a été effectuée par une méthode graphique d'approximations successives à partir d'une observation de la raie X du Th B qui a permis par la même occasion de contrôler l'étalonnage de l'appareil.

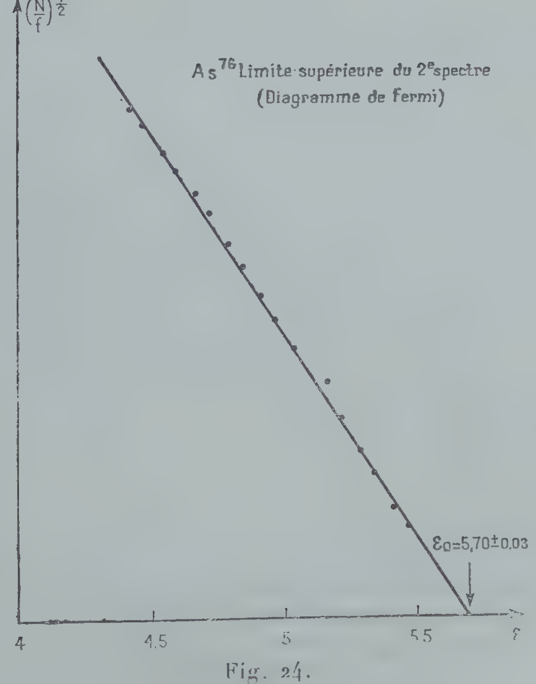
Les résultats obtenus permettent de tracer le diagramme de Fermi pour l'extrémité du spectre (fig. 23). On constate que la courbe est sensiblement rectiligne sauf pour les derniers points qui sont nettement trop bas. Cet effet est supérieur aux erreurs de mesure et il est trop important pour pouvoir être expliqué par la masse du neutrino. Il est possible d'obtenir un diagramme de Fermi rectiligne en appliquant le facteur de correction α.

On trouve pour la valeur maximum de l'énergie $E_0 = 2,96$



$A_S{}^{76}$
Diagramme de Fermi
(Limite supérieure)
$\left(\frac{N}{f}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\left(\frac{N}{f\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\mathcal{E}_0=6.89$
$\mathcal{E}_0=6.79$
5
5,5
6
6,5
7
$\mathcal{E}$

Fig. 23.



$\left(\frac{N}{f}\right)^{\frac{1}{2}}$
As^{76} Limite supérieure du 2e spectre
(Diagramme de Fermi)
$\mathcal{E}_0=5{,}70\pm0.03$
4
4.5
5
5.5

Fig. 24.

$\pm$ 0,01 Mev d'après la courbe *b*, figure 23 et en utilisant la méthode des moindres carrés. L'extrapolation de la courbe *a*, en négligeant les derniers points, donnerait $E_0 = 3{,}01 \pm 0{,}01$ Mev, ce qui semble compatible avec le résultat de Siegbahn (S_{10}) $E_0 = 3{,}04$ Mev mais paraît anormalement faible par rapport à la valeur $3{,}15 \pm 0{,}03$ donnée par N. Marty et par Philipp.

Ayant admis le facteur de correction α pour le premier spectre, il est possible de poursuivre l'analyse et l'on trouve sans ambiguïté une deuxième composante d'énergie maximum $E_0 = 2{,}40$ Mev qui aboutit par conséquent au niveau donnant naissance au rayonnement γ de 0,55 Mev. Le diagramme de Fermi de ce deuxième spectre est tracé sur la figure 24. Si l'on suppose que ce spectre a une forme permise, on trouve encore un excès d'électrons mous qui peut être attribué à plusieurs composantes molles ; toutefois, il est bien certain qu'au-delà du deuxième spectre la décomposition par la méthode des droites de Fermi ne peut se faire avec précision étant donné l'accumulation de diverses approximations théoriques et expérimentales qui, tout en restant inférieures à 1 o/o, finissent par donner une somme pouvant être importante. Dans ces conditions, l'application de la méthode risque d'être plutôt arbitraire si elle ne s'appuie pas sur un schéma cohérent établi à l'aide des données fournies par l'étude des γ.

Mesures en coïncidence. — Afin d'obtenir des renseignements complémentaires, il était tout indiqué de monter des expériences avec mesures en coïncidence. Les expériences faites ont été de deux types :

1° Coïncidences β-γ. — *Principe.* — L'existence de coïncidences β-γ dans le cas de l'As^{76} a déjà été signalée par Mitchell (M_{10}) qui, par la méthode classique d'absorption, a pu montrer qu'elles étaient associées à un spectre complexe. Au point de vue quantitatif ces résultats comportent l'imprécision inhérente aux mesures par absorption et il a paru utile de reprendre cette étude en utilisant le spectromètre pour sélectionner l'énergie des rayons β. Dans cette méthode déjà décrite (S_{11}), on mesure le nombre de coïncidences $N_c(H\rho)$ entre les rayons γ enregistrés par un compteur placé au voisinage de la source, et les rayons β qui arrivent dans le compteur du spectromètre.

Si le spectre étudié est simple et suivi d'un seul γ en cascade, on a la formule :

$$N_c(H\rho) = N_\beta(H\rho)\omega_\gamma\varepsilon_\gamma$$

où $N_\beta(H\rho)$ représente l'intensité dans le compteur β lorsque le champ magnétique est réglé pour focaliser les électrons de moment $H\rho$.

ω_γ et ε_γ représentent respectivement l'angle solide et l'efficacité du compteur à rayons γ pour le rayonnement issu de la source.

Lorsque le spectre est complexe et que le schéma comporte plusieurs γ, il faut faire une sommation de la forme :

$$N_c(H\rho) = \sum_i N_{\beta_i}(H\rho)\omega_\gamma \varepsilon_{\gamma i}$$

où le symbole $\varepsilon_{\gamma i}$ représente l'efficacité globale pour les γ associés au spectre d'indice i, compte tenu des rapports d'embranchement s'il y en a. Le processus à suivre dans ce cas consiste à calculer les fonctions $N_c(H\rho)$ pour les différents schémas possibles et à confronter les résultats avec la courbe expérimentale.

Réalisation pratique. — La grosse difficulté à surmonter dans ce genre d'expérience consiste à obtenir un nombre de coïncidences suffisant pour pouvoir faire les mesures en un temps raisonnable.

L'examen de la formule (1) montre que différents facteurs qui interviennent sont l'intensité de la source, la géométrie du spectromètre, la géométrie et l'efficacité du compteur à rayons γ. On est limité en ce qui concerne le premier par l'épaisseur maximum admissible pour la source, par la saturation du compteur γ et par l'effet des coïncidences fortuites dues au pouvoir de résolution fini du système de coïncidences (10^{-6} s en l'occurence). En fait, c'est surtout ce dernier facteur qui nous a limité. En ce qui concerne la géométrie du spectromètre les mesures ont été faites avec le dispositif pour les sources de 1 cm. de diamètre puisque l'on a intérêt à utiliser un pouvoir séparateur médiocre afin d'augmenter le facteur $N_\beta(H\rho)$. Remarquons que l'expérience aurait été pratiquement impossible avec un spectromètre à 180° pour lequel l'angle solide utilisable aurait été trop faible.

Le détecteur de rayons γ était constitué par deux compteurs G. M. à cathode en or entourés de 5 mm. d'aluminium pour arrêter les β. Ils étaient disposés perpendiculairement à l'axe du spectromètre de part et d'autre de la source et légèrement en arrière. Il a été possible de vérifier que leur présence ne modifiait pas la forme du spectre. Ces deux compteurs, montés en parallèle, étaient vus de la source sous un angle solide total égal à 10 o/o de 4π.

Résultats des mesures. — Les résultats obtenus ont été portés sur la figure 26 après déduction des coïncidences fortuites et compte tenu de la décroissance de la source. Sur la même figure, on a dessiné simultanément les courbes théoriques se rapportant aux trois schémas (fig. 25).

Le schéma n° 1 est celui proposé par N. Marty auquel on a simplement ajouté un niveau supplémentaire pour tenir compte des deux nouveaux γ observés. Le schéma n° 2 que j'avais suggéré à la suite de la seule étude du rayonnement γ (H_7) est le plus simple que l'on puisse concevoir, compte tenu des remarquables propriétés d'additi-

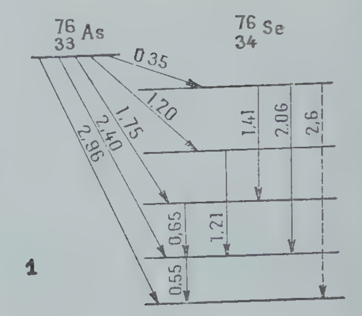


Fig. 25. — Schémas nos 1, 2, 3, envisagés pour représenter la désintégration de A_0^{76}.

Fig. 26. — Coïncidences β γ pour As[76].

vités observées. Enfin, le schéma n° 3 suppose que le rayonnement le plus énergique arrive au niveau fondamental et que les deux nouveaux γ sont en cascade, l'ordre d'émission découlant des intensités mesurées. Dans ce cas, il est nécessaire de supposer un niveau supplémentaire pour expliquer le rayonnement de 2,6 Mev signalé par Wattenberg.

Pour le calcul théorique, l'intensité relative des spectres β partiels a été calculée dans chaque cas à partir de l'intensité des γ. L'efficacité du double compteur à cathode en or a été évaluée d'après les courbes de Renard (R_2) compte tenu de l'absorption dans l'aluminium. Les trois courbes ont été amenées, par multiplication des ordonnées, à coïncider aussi bien que possible avec les points expérimentaux.

On constate que les résultats obtenus fournissent une preuve supplémentaire du fait que le spectre le plus énergique n'est en coïncidence avec aucun γ et doit aboutir par conséquent à l'état fondamental. Ceci semblait admis jusqu'à présent par la majorité des auteurs, bien que les expériences de Mitchell (M_{10}) aient donné une indication contraire. Par contre, il est impossible, étant donné la précision des mesures, de faire un choix entre les schémas envisagés.

2° Coïncidences $\gamma\gamma$. — Il est bien connu que, pour une désintégration donnée, le taux des coïncidences $\gamma\gamma$ dépend généralement du schéma adopté. En ce qui concerne As^{76}, il doit y avoir une grosse différence entre les cas 1 et 2, notamment puisque les deux rayonnements les plus intenses sont en cascades dans un cas et pas dans l'autre.

On peut faire le calcul en supposant la source placée symétriquement entre deux compteurs identiques compte tenu de l'efficacité et de l'intensité relative de chaque γ et en négligeant une corrélation angulaire possible.

Pour les compteurs à cathode d'or, entourés de 5 mm. d'aluminium, on trouve les trois valeurs :

$$N_{c1} = 5,9 . 10^{-3}\ \omega N_\gamma$$
$$N_{c2} = 2,3 . 10^{-2}\ \omega N_\gamma$$
$$N_{c3} = 3,5 . 10^{-3}\ \omega N_\gamma$$

N_γ étant l'intensité dans chaque compteur et $4\pi\omega$ l'angle solide effectif de chacun par rapport à la source.

Dans le dispositif utilisé, l'étalonnage nécessaire pour déterminer ω a été réalisé au moyen d'une source de Co^{60}, par mesure absolue de l'intensité des β et par mesure du taux de coïncidences. Un contrôle supplémentaire a été fait avec une source d'Au^{198} ce qui a permis de contrôler également le pouvoir de résolution du sélecteur. Le résultat

obtenu est en bon accord avec les données géométriques utilisant les formules de Norling (N_4) et l'on a admis :

$$\omega = 0,11 \pm 0,01 \times 4\pi \text{ sterad.}$$

Finalement les mesures effectuées ont donné :

$$\frac{N_c}{\omega N_\gamma} = 6,3 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$$

ce qui permet de trancher en faveur du schéma nº 1.

Discussion des résultats. — La décomposition du fond continu β en tenant compte des énergies maxima résultant du schéma adopté, permet de rendre compte, avec une assez bonne précision, de la forme observée (fig. 27, courbes pleines). Toutefois, comme le montre le tableau ci dessous, on constate un désaccord entre les intensités relatives des différents spectres obtenus de cette façon par rapport aux valeurs fournies par l'intensité des γ. Etant donné les différents motifs exposés plus haut, il semble que ces dernières soient préférables.

TABLEAU IV

Nº	$W_{max.}$ Mev	ε_0 m_0C^2	Intensités relatives		log ft
			d'après γ	d'après β	
1	2,96	6,8		52,5	8,4
2	2,40	5,7	28,5 ± 2	31,5	8,2
3	1,75	4,43	3,8 ± 1	6,5	8,5
4	1,20	3,35	14 ± 2	6	7,5
5	0,35	1,68	3,3 ± 0,9	2,5	5,9

Remarquons d'ailleurs qu'il est possible de modifier les rapports des intensités relatives des spectres 3 et 4 (courbes pointillées de la figure 27) pour lever la contradiction sans que l'écart du total par rapport au spectre expérimental dépasse en aucun point 4 o/o.

On aurait rencontré des difficultés semblables en adoptant le schéma 2 alors que le schéma 3 aurait été plus difficile à concilier avec la forme du spectre β. Les valeurs des produits ft indiquées dans la dernière colonne du tableau ont été calculées en prenant les intensités relatives obtenues d'après les γ. La différence est d'ailleurs minime, si l'on choisit les autres valeurs. On constate que les quatre premières transitions correspondent à une interdiction du premier ordre alors que le spectre le plus mou est permis.

A l'aide de ces différentes données, il est possible de fixer sans trop

d'ambiguïté la parité et le moment angulaire total de chaque niveau.

En effet, le noyau résiduel $^{76}_{34}$Se étant du type pair-pair doit avoir un spin nul et se trouver dans un état pair. D'après l'ordre d'interdiction découlant de la valeur des produits ft, on doit conclure que tous les niveaux envisagés pour ce noyau, sauf le dernier, sont également dans un état pair, alors que le noyau As^{76}_{33} est impair avec un spin égal à 2 puisque l'on a observé la nécessité d'appliquer le facteur de correction α au spectre le plus énergique. Ceci constitue une vérification des prédictions faites d'après l'hypothèse du modèle en couches en appliquant la règle relative aux noyaux impair-impair appartenant à

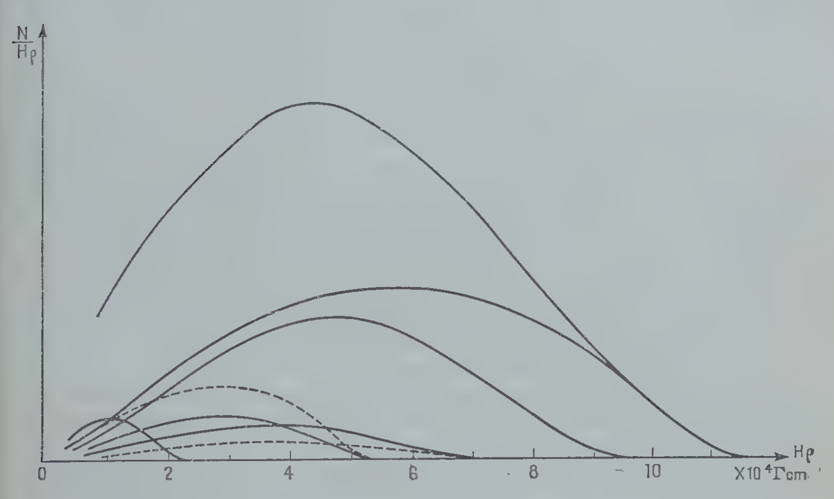


Fig. 27. — Décomposition du spectre β de As^{76}.

des groupes de Schmidt différents (N_5). Le 33ᵉ proton étant dans l'état f 5/2 et le 43ᵉ neutron dans l'état g 9/2, on trouve bien un spin égal à 2 pour l'ensemble du noyau.

Aucune raie électronique n'ayant été observée dans le fond continu β, on peut en déduire que le coefficient de conversion du γ de 0,55 Mev est inférieur ou égal à 2.10^{-3} ce qui le classe comme dipôle magnétique ou, peut-être, quadrupôle électrique. Les valeurs données par Rose (R_1) étant respectivement :

$$\beta_1 = 1{,}2.10^{-3} \qquad \text{et} \qquad \alpha_2 = 1{,}8.10^{-3}.$$

Dans le premier cas, on doit admettre pour les différents niveaux de $^{76}_{34}$Se les spins 0, 1, 3, 0, 2 ou 0, 1, 3, 2, 2, pour expliquer l'embranchement des rayonnements de 1,41 et 2,06 Mev ainsi que l'absence de celui de 1,7 Mev.

Si l'on admet que le rayonnement de 0,55 Mev est quadrupôle électrique, il faut adopter pour les spins les combinaisons 0, 2, 4, 3, 3 ou 0, 2, 4, 0, 2. La première rend la transition directe de 2,6 Mev, 10^7 fois moins probable que celle de 2,06 Mev, ce qui est incompatible avec l'observation qui en a été faite (W_2). Par contre, les valeurs 0, 2, 4, 0, 2 ne soulèvent aucune difficulté et présentent l'avantage d'être en accord avec les observations habituelles au sujet des noyaux pair-pair (G_1).

La valeur 0 pour le spin du troisième niveau au-dessus de l'état fondamental, donne une forme interdite au spectre β qui y aboutit mais il ne semble pas que ce fait puisse être vérifié expérimentalement.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'utilisation rationnelle des propriétés des lentilles magnétiques a permis de construire un spectromètre à rayons β, qui, par son pouvoir séparateur et sa luminosité, donne la possibilité d'effectuer un grand nombre de recherches.

L'étude du rayonnement émis par Au^{198} a permis de confirmer les résultats les plus récents au point de vue de la forme et de l'énergie du spectre β, des coefficients de conversion de la raie de 411 Kev, de l'absence de raies de conversion moins énergiques et de la présence de deux nouveaux rayonnements γ de 0,67 et de 1,08 Mev. Il est signalé que ces résultats sont en contradiction avec la valeur de spin indiquée par Nordheim.

L'étude du rayonnement émis par As^{76} a permis de confirmer l'existence de trois rayonnements γ déjà connus de 0,55, 1,21 et 2,06 MEV, et d'en découvrir deux autres de 0,65 et de 1,41 Mev. Il a été possible de montrer que la forme du spectre β le plus énergique est en accord avec les prévisions théoriques. L'étude des coïncidences $\beta\gamma$ et $\gamma\gamma$ a permis d'établir le schéma de désintégration.

(Travail du Laboratoire de synthèse atomique d'Ivry).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A_1. E. Amaldi et al. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **149** A, 522.
B_1. A. Berthelot. — *Ann. Phys.*, 1944, **19**, 117.
B_2. F. Beiduk et E. Konopinski. — *Rev. Sc. Inst.*, 1948, **19**, 594.
B_3. W. Bothe. — *Naturwiss.*, 1950, **37**, 41.
B_4. A. R. Brosi et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 586.
C_2. M. Cotte. — *Ann. Phys.*, 1938, **10**, 333.

C_3. C. CHANG et COOK. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 24.
C_4. P. E. CAVANAGH et al. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** A, 373.
D_1. B. DJELEPOV et L. ZIRIANOVA. — *Journ. Phys. Théor. Exp. URSS*, 1951, **21**, vol. 8.
D_2. J. W. DU MOND. — *Rev. Sc. Inst.*, 1949, **20**, 160 ; 1949, **20**, 616.
D_3. M. E. DEUTSCH et al. — *Rev. Sc. Inst.*, 1944, **15**, 178.
E_1. L. G. ELLIOT et WOLFSON. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 333.
F_1. E. FERMI. — *Zeits. f. Physik*, 1934, **88**, 161.
F_2. I. FEISTER. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 375.
F_3. S. FRANKEL. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 804.
G_1. M. GOLDHABER et A. W. SUNYAR. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
G_2. P. GRIVET. — *Journ. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 582 ; 1951, **12**, 1.
G_3. W. GLASER. — *Zeits. Physik*, 1941, **117**, 285.
G_4. W. GLASER. — *Zeits. Physik*, 1938, **109**, 700.
H_1. P. HUBERT. — *Journ. Recher. C. N. R. S.*, 1947, **3**, 165.
H_3. P. HUBERT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1464.
H_4. P. HUBERT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 743.
H_5. P. HUBERT. — *Journ. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 763.
H_6. W. F. HORNYAK et al. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 731.
H_7. P. HUBERT. — *Journ. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 823.
H_8. O. HUBER et al. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 1.
H_9. P. HUBERT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2201.
H_{10}. R. D. HILL et J. W. MIHELICH. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 275.
J_2. S. JOHANSSON et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 275.
K_1. E. J. KONOPINSKI. — *Rev. Mod. Phys.*, 1943, **15**, 209.
K_2. E. J. KONOPINSKI et G. E. UHLENBECK. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 7.
K_3. O. KOFOED HANSEN. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 1450.
K_5. J. M. KELLER et al. — *Rev. Sc. Inst.*, 1950, **21**, 713.
K_6. J. KEAGY BAIR et F. MAIENSCHEN. — *Phys. Rev.*, 1951. **81**, 463.
L_1. L. M. LANGER, J. W. MOTZ et H. C. PRICE. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 798.
L_2. G. D. LATYSHEV. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **19**, 132.
L_4. J. LAFOUCRIÈRE. — *Ann. Phys.*, 1951, **6**, 610.
L_5. G. LINDSTROM. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 465.
L_7. L. M. LANGER et H. C. PRICE. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 641.
L_8. J. LOEB. — *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **222**, 488.
M_1. R. MARSHAK. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
M_3. N. MARTY. — *Journ. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 621.
M_4. G. MIYAMOTO. — *Proc. Phys. Mat. Soc. Jap.*, 1950, **5**, 178.
M_5. N. MARTY, J. LABERRIGUE et H. LANGEVIN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 1722.
M_6. N. MARTY. — *Ann. Phys.*, 1951, **6**, 662.
M_7. L. C. MILLER et CURTIS. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 983.
M_9. C. E. MANDEVILLE. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 91.
M_{10}. A. C. G. MITCHELL. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1107.
N_1. R. NATAF. — *Thèse Paris*, 1951.
N_2. G. NADEAU. — *Rend. Lincei*, 1951, **10**, 225.
N_3. Nuclear Data. — N. B. S. Circular, 499.
N_4. F. NORLING. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1941, **27** A, nº 27.
N_5. L. W. NORDHEIM. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 322.
P_1. E. PERSICO et GEOFFRION. — *Rev. Sc. Inst.*, 1950, **21**, 945.

P_2. E. Persico. — *Rev. Sc. Inst.*, 1949, **20**, 191.
P_4. E. Persico. — *Rend. Lincei*, 1950, **7**, 191.
P_5. K. Philipp et R. Rehbein. — *Zeits. Physik*, 1948, **124**, 225.
P_6. R. W. Pringle et S. Standil. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 762.
P_8. A. G. Petschek et R. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 698.
R_1. M. E. Rose et al. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.
R_2. G. Renard. — *Ann. Phys.*, 1950, **5**, 385.
R_3. J. R. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 609.
S_1. E. Segré et A. C. Helmolz. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 271.
S_2. N. Svar Tholm et K. Siegbahn. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1946, **33 A**. nos 21 et 24.
S_4. M. Sakai. — *Journ. Phys. Soc. Jap.*, 1950, **5**, 178.
S_5. K. Siegbahn. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1942, **28** A, 17 ; 1943, **30** A, 1.
S_6. G. Scherzer. — *Zeits. Physik*, 1936, **101**, 593.
S_7. H. Slatis et K. Siegbahn. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1955.
S_8. H. Slatis. — *Ark. Mat. Astr. Phys.*, 1945, **32** A, no 20.
S_9. D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 811.
S_{10}. K. Siegbahn. — *Ark. Mat. Astr. Fys* , 1947, **34** A, no 7.
S_{11}. K. Siegbahn et Johansson. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1946, **34** A, no 10.
S_{12}. K. Siegbahn et A. Hedgran. — *P. R.*, 1949, **75**, 523.
S_{13}. G. J. Sizoo et C. Eykmann. — *Physica*, 1939, **6**, 332.
S_{14}. D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 811.
S_{15}. J. Surugue. — *Ann. Phys.*, 1937, **8**, 484.
T_2. J. Thibaud. — *C. R. Ac. Sc* , 1950, **231**, 1469.
V_2. N. F. Verster. — *App. Sc. Res.*, 1950, **1** B, 363.
V_3. N. F. Verster. — *Thèse Amsterdam*, 1951.
W_1. C. S. Wu. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 386.
W_2. C. M. Witcher. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 32.
W_4. C. S. Wu et al. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1248.
W_5. G. L. Weil. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 229.
Z_1. V. K. Zworykin et al. — *Elec. Optics and the electron microscope*, New-York, 1945.
Z_2. A. S. Zavelsky et al. — *Journ. Phys. Théor. Exp. URSS*, 1949, **12**, 1136.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ABSORPTION DE L'OZONE [1]

Par Ernest VIGROUX

SOMMAIRE. — Le travail exposé ici a été fait à plusieurs fins. Tout d'abord on a mesuré à une même température les coefficients d'absorption de l'ozone sur une étendue spectrale aussi grande que possible (de 2 300 Å à 10 μ environ) afin d'avoir des données cohérentes pour traduire les résultats de recherches éventuelles, faites dans les diverses régions. Le point de départ est la détermination des coefficients d'absorption des bandes de Huggins, où les quantités d'ozone ont été mesurées par des dosages chimiques. On raccorde ensuite toutes les autres régions par voie purement photométrique, de manière à réaliser un ensemble homogène.

On a étudié avec soin l'effet de température sur l'absorption de l'ozone : les résultats intéressent l'astrophysique, la géophysique et la structure moléculaire. Enfin, dans le domaine infra-rouge, la résolution des bandes et la classification de certaines d'entre elles apportent une bonne contribution aux problèmes de structure moléculaire.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION ABSOLUE DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION A 18° DANS LA RÉGION DES BANDES DE HUGGINS

Des mesures semblables ont déjà été faites, notamment par Buisson et Fabry (5), puis par Ny-Tsi-Zé et Choong-Shin-Piaw (18). Je les ai cependant reprises, pour plusieurs raisons : 1° Les résultats publiés par ces physiciens présentent parfois des divergences notables. 2° Quand on utilise les valeurs de Ny et Choong pour déterminer photométriquement des épaisseurs réduites, les coefficients relatifs aux plus courtes longueurs d'onde paraissent régulièrement un peu grands. 3° Je voulais vérifier aussi, sans faire une détente, que la pression n'a pas d'influence sur l'absorption. 4° Il est certainement intéressant d'avoir, pour les divers domaines spectraux, un ensemble de coefficients d'absorption homogène. On peut prendre pour base de

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 27 février 1953 devant la Faculté des Sciences de Paris.

comparaison la région des bandes de Huggins qui est la plus commode ; mais avant d'entreprendre ce travail, il paraît à peu près inévitable, par suite des divergences qu'on vient de signaler, de refaire les déterminations absolues des coefficients de base.

Le principe de ces mesures est contenu dans la relation $d_\lambda = K_\lambda . e$, entre la densité optique d_λ de la colonne absorbante pour la longueur d'onde λ, le coefficient d'absorption K_λ relatif à cette même longueur d'onde et l'épaisseur réduite d'ozone e. On détermine d_λ par photographie et e par dosage chimique.

Dispositif expérimental. — Comme les variations des coefficients avec la pression, si elles existent, sont certainement très faibles, il vaut mieux enregistrer sur chaque cliché des spectres relatifs aux diverses concentrations, afin de s'affranchir des petits écarts éventuels, inhérents à l'emploi des plaques photographiques et du microphotomètre. A cet effet, on dispose l'un après l'autre un long tube d'absorption T, qui servira aux mesures à faible concentration d'ozone, et un tube court T′ pour les mesures à forte concentration. Evidemment, on n'utilise chaque fois qu'un des tubes : l'un contient de l'oxygène ozonisé, l'autre de l'oxygène. Les faces terminales sont toutes planparallèles.

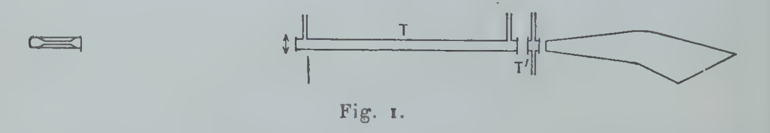


Fig. 1.

Le tube T (fig. 1 et fig. 2) a 3 m. de long et 38 mm. de diamètre intérieur. Les jonctions, avec l'ozoniseur d'un côté et les flacons barboteurs de l'autre, se font à l'aide de caoutchouc synthétique (Tygon) : on peut donc facilement isoler le tube ou le mettre en communication avec ce que l'on veut. L'ozoniseur est un condensateur cylindrique de 1,5 ou 3 cm. de long ; l'armature interne, en aluminium et creuse, peut être refroidie par un courant d'air ; l'armature externe est une feuille métallique mince, supportée par un tube de verre. On règle respectivement l'alimentation électrique et le débit d'oxygène, de manière à pouvoir modifier la production d'ozone entre certaines limites. Entre l'ozoniseur et le tube d'absorption, on dispose un piège à carboglace afin de retenir éventuellement les oxydes de l'azote qui risqueraient de fausser les dosages chimiques. D'ailleurs, j'ai employé de l'oxygène comprimé du type « Médical », le plus pur, livré par l'industrie.

Le tube T′ a 20 mm. de long, le volume compris entre les robinets R et R′ est 27,6 cm³. L'ozoniseur, plus long que les précédents

(environ 1 m.), pour avoir une production d'ozone plus abondante, communique par l'intermédiaire du piège à carboglace avec un liquéfacteur, plongé dans l'oxygène liquide. Lorsque le volume d'ozone liquide est jugé suffisant, on procède à l'évaporation dans le tube d'absorption, le robinet R' laissant évacuer, par le tube *t'*, l'excès de gaz à l'extérieur. On isole l'ozone du tube en fermant R et R', mais une très petite ouverture O, ménagée à la partie supérieure, permet de laisser le tube d'absorption ouvert, au cours de la période d'attente entre la fin de l'évaporation et le début des enregistrements des spectres. On bouche O, avant la première pose. Au moment du dosage chimique, on fait arriver par *t* un courant d'oxygène convenable, qui

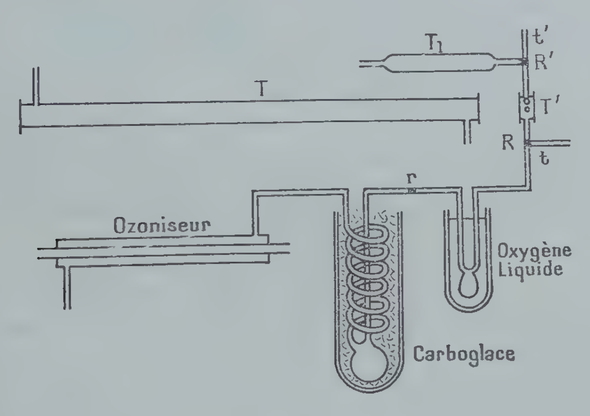


Fig. 2.

chasse le mélange d'oxygène ozonisé d'abord dans un tube T_1, de 80 cm³ environ, puis dans les flacons laveurs contenant une solution tamponnée d'iodure de potassium. Cette dilution intermédiaire a simplement pour but d'éviter les dangers d'explosion, au moment où l'ozone concentré barboterait dans la solution. Un premier essai, réalisé sans cette précaution, conduisit à la destruction du matériel.

La source lumineuse est un tube à hydrogène, alimenté en courant continu et stabilisé. On utilise le spectrographe Hilger médium. Une lentille de quartz concentre les radiations de la source sur la fente du spectrographe. Un support, placé contre la lentille, permet de diaphragmer le faisceau soit pour les spectres de graduation, soit pour éviter des réflexions sur les parois latérales des tubes d'absorption. Bien entendu on vérifie à l'avance que l'éclairement de la lentille est uniforme sur une surface nettement supérieure à celle du plus grand diaphragme employé pour l'étalonnage. La largeur de la fente est 30 μ.

Dosages chimiques. — On emploie la méthode classique, qui consiste à ramener le dosage de l'ozone à un dosage d'iode, par réaction de l'ozone sur l'iodure de potassium. Mais, pour ces dosages, on a pris toutes les précautions signalées tout spécialement par Julliard et Silberschatz (13), puis G. Guéron, J. Guéron et Prettre (9).

Les réactions, en milieu tamponné de *p*H égal à 7, sont les suivantes :

(1) $$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow I_2 + O_2 + 2OH^-.$$

(2) $$3O_3 + I^- \rightarrow IO_3^- + 3O_2.$$

L'iode transformé en iodate échapperait au dosage ultérieur par l'hyposulfite, mais à ce moment on ajoute SO_4H_2 qui produit la réaction :

(3) $$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O.$$

Que l'iode soit obtenu par la réaction (1) ou par l'ensemble des réactions (2) et (3), à une molécule d'ozone correspond une molécule d'iode.

La solution de KI est fortement tamponnée aux phosphates : on fait séparément des solutions à $m/15$ de PO_4HNa_2 et de PO_4H_2K, puis on les mélange dans les proportions de 6/10 de la première et 4/10 de la seconde, réalisant ainsi un *p*H très voisin de 7. C'est dans ce mélange qu'on dissout KI, 200 g. par litre pour l'ozone peu concentré, 300 g. par litre pour l'ozone concentré. Au cours de chaque expérience, j'utilisais au moins 100 cm^3 de la solution de KI tamponnée pour une quantité d'ozone équivalente à 15 cm^3 de solution décinormale d'iode.

Le volume du flacon laveur, qui permet de faire barboter l'oxygène ozonisé dans la solution de KI, dépend du dosage : quand le mélange gazeux est concentré en O_3, il se forme des traces de I_2O_5, malgré la forte concentration en KI, et il vaut mieux employer un laveur étroit mais assez volumineux (j'ai pris 1 litre) pour éviter des pertes en I_2O_5, les fumées très lourdes ont le temps de retomber dans la solution pourvu que le débit gazeux soit bien réglé. Quand l'ozone est peu concentré, il ne se forme pas I_2O_5.

Le flacon laveur est adapté sur le tube d'absorption avec un raccord de caoutchouc synthétique, le raccord ne servant qu'à maintenir en contact les tubes de verre. Le tube de verre qui plonge dans la solution de KI est chaque fois soigneusement lavé et desséché à l'avance, pour éviter toute action catalytique de l'eau sur la décomposition de O_3 avant la solution de KI. On met évidemment un petit laveur témoin pour s'assurer que O_3 est entièrement décomposé.

Une heure après environ, on ajoute à la solution oxydée par O_3 une quantité de SO_4H_2 qui ramène le pH à une valeur voisine de zéro et on dose l'iode par une solution de $S_2O_3Na_2$, titrée elle-même avec une solution décinormale d'iode (La solution d'iode est préparée selon le procédé classique : on pèse 12,7 g. d'iode bi-sublimé dans un flacon muni d'un bouchon rodé, on ajoute 20 g. de KI et un peu d'eau ; on agite fréquemment le mélange pendant 4 ou 5 jours, puis on le verse avec l'eau de rinçage dans un flacon jaugé de 1 litre et on complète jusqu'au trait).

Expériences. — On commence par enregistrer les spectres de graduation, les tubes T et T′ étant pleins d'oxygène ; puis on prend les spectres d'absorption de l'ozone.

1° Pour les faibles concentrations, de l'ordre de 2 à 3 o/oo, on fait passer un volume d'oxygène ozonisé à peu près triple de celui du tube d'absorption, afin que la concentration soit uniforme. Après avoir isolé le tube et fermé les orifices, on prend les spectres sur quatre plaques, puis on adapte rapidement le flacon laveur contenant KI et, avec de l'oxygène comprimé, on chasse l'oxygène ozonisé à travers la solution de KI. Le débit de l'oxygène est réglé de manière que l'ozone soit évacué en 10 ou 15 minutes. On a vérifié à l'avance que, dans des intervalles de temps largement supérieurs, l'ozone ne subit absolument aucune décomposition appréciable.

2° Pour des concentrations de l'ordre de 1,5 o/o on procède de la même façon, on change simplement d'ozoniseur et on emploie un volume plus grand de solution de KI ; j'en ai employé chaque fois 500 cm³. On chasse l'oxygène ozonisé un peu plus lentement que dans le cas précédent, afin d'éviter des pertes par formation de I_2O_5. Le dégagement dure environ ?0 minutes et là aussi j'avais vérifié que dans des intervalles de temps supérieurs, l'oxygène ozonisé de même concentration ne subissait aucune décomposition mesurable.

3° Pour les fortes concentrations en ozone, on prend plusieurs spectres sur la même plaque à des intervalles réguliers, on note le début et la durée du dégagement de l'oxygène ozonisé à travers la solution de KI. On peut forcer le débit au commencement, pour déplacer la majeure partie du mélange gazeux soit dans le tube T_1, soit dans KI, cette opération dure très peu de temps ; après, on modère un peu le débit, afin d'éviter des pertes de I_2O_5.

Détermination des coefficients d'absorption. — 1° Aux faibles concentrations, c'est immédiat. On calcule d'après le dosage le nombre n de molécules-grammes d'iode libéré ; c'est aussi le nombre de molécules-grammes d'ozone contenu dans le volume V cm³ du tube d'absorption. Par suite, dans un cylindre ayant 1 cm² de section et l cm. de longueur — l désignant la longueur de la colonne absor-

bante — le nombre de molécules-grammes d'ozone est $n \cdot \frac{l}{V}$. L'épaisseur réduite e a pour valeur $n \cdot \frac{l}{V} 22\,400$ cm.

D'autre part, l'enregistrement du spectre au microphotomètre [1] permet de mesurer les densités optiques d_λ, pour les divers maxima ou minima d'absorption ; les coefficients décimaux d'absorption K_λ se calculent par la relation $d_\lambda = K_\lambda . e$.

2° Aux fortes concentrations, il peut y avoir une complication si la masse d'ozone varie, par décomposition [2], entre le moment où on enregistre un spectre et celui où on fait le dosage chimique, il faut en tenir compte. A cet effet, on a eu soin de prendre chaque fois trois spectres successifs à des instants connus $t_1 t_2 t_3$, de noter l'instant t_0 où débute l'action de O_3 sur KI, ainsi que la durée du dosage. On peut en déduire, suivant une méthode indiquée par Barbier et Chalonge (2), les épaisseurs réduites $e_1 e_2 e_3$ en fonction de l'épaisseur réduite e fournie par le dosage chimique (Le principe de cette méthode est rappelé plus loin dans l'étude de l'influence de la température sur l'absorption). Malgré une légère incertitude provenant de l'extrapolation, les résultats sont très concordants.

Résultats. — Les faibles concentrations sont de l'ordre de 0,3 o/o, les plus fortes de 45 à 60 o/o et les moyennes se situent autour de 1,7 o/o.

a) *Influence de la pression sur* K_λ. — La comparaison porte sur un rapport de pressions de 200 environ, par conséquent considérable. Or les valeurs de K_λ, fournies pour chaque longueur d'onde par les différents clichés et se rapportant soit aux faibles, soit aux fortes concentrations, s'enchevêtrent parfaitement ; il est impossible de faire la moindre distinction concernant la concentration. Par conséquent, dans le domaine étudié, l'absorption ne dépend pas de la concentration en ozone.

b) *Valeurs des coefficients*. — Afin d'éviter toute objection sur l'extrapolation faite pour la détermination de e aux fortes concentrations, on n'a conservé que les valeurs déduites des spectres enregistrés avec de faibles concentrations d'ozone. On fait évidemment chaque détermination de coefficient un grand nombre de fois et, au lieu de prendre la moyenne arithmétique, on adopte comme valeur $K_\lambda = \Sigma d_\lambda : \Sigma e$. Les résultats ainsi obtenus sont condensés dans le tableau suivant.

(1) Pour toutes les déterminations photométriques, on a utilisé le microphotomètre Chalonge.

(2) Parce que le volume du tube est ici très petit.

λ	Kλ	λ	Kλ	λ	Kλ	λ	Kλ
3 401*	0,028	3 312*	0,108	3 248*	0,224	3 194	0,385
3 398	0,017	3 309	0.078	3 245	0,152	3 190*	0,310
3 395	0,022	3 303	0,094	3 242	0,162	3 176*	0,500
3 391*	0,014	3 299*	0,056	3 239*	0,140	3 173	0,450
3 372*	0,051	3 295	0,066	3 226	0,293	3 170	0,490
3 369	0,030	3 292	0,061	3 223	0,253	3 167*	0,450
3 365	0,038	3 279*	0,162	3 220*	0,300	3 154*	0,630
3 357*	0,020	3 275	0,106	3 216*	0,216	3 151*	0,566
3 338*	0,077	3 272	0,121	3 210	0,238	3 148	0,610
3 334	0,044	3 269*	0,092	3 209	0,227	3 146	0,583
3 332	0,050	3 255	0,185	3 200*	0,390	3 135*	0,796
3 328*	0,035	3 253	0,171	3 199	0,244	3 130*	0,750

Les astérisques, ajoutés à droite des longueurs d'onde, précisent les maxima et les minima principaux.

On constate que ces valeurs diffèrent très sensiblement de celles de Ny et Choong ; l'écart, augmentant quand la longueur d'onde diminue, devient de l'ordre de 20 o/o.

Ces résultats incitent évidemment à pousser la comparaison en dehors de la région spectrale utilisée ici.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE (région des bandes de Huggins).

Cette étude a déjà été faite plusieurs fois en particulier par Wulf et Melvin (27) et surtout par E. Vassy (23), par Barbier et Chalonge (2). Les résultats publiés par E. Vassy, puis par Barbier et Chalonge présentent des différences notables.

D'après E. Vassy les maxima d'absorption restent invariables quand la température change de — 80° à 18°, puis il y a une augmentation assez sensible de ces coefficients quand la température dépasse 18°. Au contraire les minima d'absorption subissent des changements beaucoup plus importants : ils augmenteraient linéairement en fonction de la température, les facteurs de proportionnalité étant d'ailleurs différents de part et d'autre de 18°. Barbier et Chalonge ont mis en évidence une nette modification des maxima, à allure parabolique ; pour les minima, ils ont confirmé un effet beaucoup plus marqué que pour les maxima. Toutefois, la variation des coefficients d'absorption des minima en fonction de la température n'est pas linéaire surtout aux plus basses températures. J'ai repris cette étude pour apporter

une confirmation de plus dans une question importante au point de vue géophysique.

Les expériences se divisent en deux groupes selon que les températures sont inférieures ou supérieures à 18°.

A. **Températures inférieures à 18°.** — Principe. — Par définition, les coefficients d'absorption K_λ, l'épaisseur réduite e, et les densités optiques d_λ sont liés par la relation $d_\lambda = e . K_\lambda$ quelle que soit la température. L'étude des variations possibles de K_λ avec la température nécessite toujours la mesure des densités optiques mais en ce qui concerne les épaisseurs réduites, il y a plusieurs façons de procéder.

1° On peut déterminer les épaisseurs réduites par des dosages chimiques. Cependant quand les colonnes absorbantes d'oxygène ozonisé sont longues et concentrées, ainsi qu'il est nécessaire pour les faibles valeurs de K_λ, ces dosages présentent des difficultés et sont d'ailleurs assez coûteux : il faut chaque fois un gros excès d'iodure de potassium, d'autre part le dégagement gazeux dans la solution de KI doit être assez lent, si on veut éviter une formation importante de I_2O_5 et par conséquent des pertes d'iode qui fausseraient les résultats; or quand l'opération dure trop longtemps avec des mélanges trop concentrés en ozone, on risque d'avoir des destructions d'ozone non négligeables.

2° On peut tout aussi bien déterminer l'épaisseur réduite par voie photométrique ; c'est beaucoup plus commode et, aux concentrations notables, plus sûr. A cet effet on prend des spectres d'absorption de l'ozone à 18° C, où les valeurs de K_λ sont connues. Si pour un quelconque de ces spectres, on mesure les densités optiques et que l'on construise une courbe en portant K_λ en abscisses et d_λ en ordonnées, on obtient une droite passant par l'origine et la pente de cette droite est égale à e. Il faut évidemment pouvoir déduire de là les épaisseurs réduites, à des températures plus basses.

Quand les mélanges d'oxygène ozonisé sont peu concentrés en ozone, il n'y a absolument aucune difficulté, car la décomposition de l'ozone est alors extrêmement lente; c'est un fait bien connu — on le vérifie quand même par des essais préliminaires — que toute trace de destruction de l'ozone serait absolument impossible à déceler pendant une période dépassant largement la durée de refroidissement de 18° à — 30°, température au-dessous de laquelle l'ozone ne se décompose pratiquement pas. Par conséquent, après avoir enregistré un spectre d'absorption à 18°, il suffit de refroidir aux températures que l'on a choisies, dont la première est à — 30° ; l'épaisseur réduite sera constante et fournie par le spectre initial. Rien n'empêche, quand les enregistrements à basse température sont terminés, de laisser revenir le tube d'absorption à 18° et de prendre un nouveau spectre ; on

constate toujours que l'épaisseur réduite a la même valeur qu'au début.

Pour des mélanges concentrés en ozone, on opère de la même façon car des expériences préliminaires permettent également de s'assurer que la vitesse de destruction de l'ozone, à la température ordinaire, est trop faible pour avoir un effet appréciable au cours du refroidissement de 18° à —30°, qui ne dure jamais plus d'une dizaine de minutes ; d'ailleurs à mesure que la température baisse, dans cet intervalle, la vitesse de décomposition tend vers zéro. Pour plus de précision, voici les résultats numériques d'une de ces expériences. Avec une concentration initiale de 60 o/o d'ozone, la température étant maintenue constante à 18°, on a trouvé en fonction du temps les épaisseurs réduites suivantes, mesurées photométriquement :

Temps en heures .	zéro	7	23	30	45	69	93
e en centimètres .	20,9	20,35	19,55	19,50	18,40	17	15,8

Donc un spectre enregistré à 18°, immédiatement avant le refroidissement, servira à déterminer l'épaisseur réduite à toutes les autres températures. Là encore, quand on a fini de prendre les spectres à basse température, on peut laisser retourner le mélange gazeux à 18°, enregistrer un dernier spectre pour contrôler que l'épaisseur réduite n'a pratiquement pas changé et, plus simplement enfin, disposer après le tube d'absorption un petit tube de verre plongeant dans l'acide sulfurique et constater en ouvrant un robinet qu'il n'y a pas la moindre surpression.

3° On peut même éviter de mesurer l'épaisseur réduite puisqu'elle reste constante au cours d'une même série d'expériences : les rapports des coefficients d'absorption K'_λ et K_λ à une température quelconque et à 18° sont alors égaux aux rapports des densités optiques correspondantes. Cette méthode nécessite le calcul d'un rapport pour chaque mesure, elle est donc plus longue ; par contre, elle présente l'avantage de s'affranchir des valeurs des coefficients à 18°.

Montage (fig. 3). — La source est toujours un tube à hydrogène ; une lentille de quartz de 50 cm. de distance focale, éclairée uniformément, donne une image de la source sur la fente du spectrographe

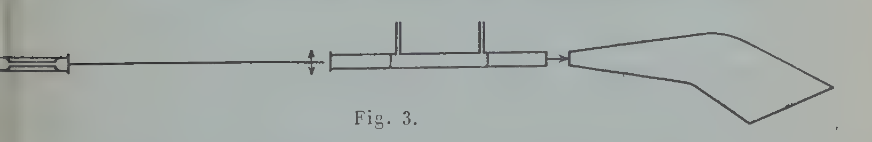


Fig. 3.

et porte un support où on place les diaphragmes appropriés pour les spectres de graduation. On emploie le spectrographe Hilger médium, avec des temps de pose de 1 minute.

L'installation du tube d'absorption (fig. 4) exige beaucoup de précautions pour éviter toute condensation d'eau sur les glaces. Il est entièrement en quartz et divisé en trois parties A, B et C de longueurs respectives 28, 19, 19 cm. et séparées les unes des autres par des glaces parallèles de silice fondue, soudées sur les parois intérieures de B et C. Les glaces terminales plan-parallèles, en quartz cristallisé, sont soudées à la picéine après une dessiccation très soignée des compartiments B et C par un courant d'air sec et purifié, d'abord chaud puis froid vers la fin. Pour être certain qu'il ne reste pas de traces d'eau, on a ménagé en *b* et *c* deux tubes fins et assez longs terminés chacun par une ampoule. On laisse ces ampoules dans de l'air liquide pendant plusieurs heures et on les détache au chalumeau.

Le diamètre de la partie centrale A a été choisi nettement supérieur à celui des extrémités pour pouvoir ménager sur les bords, mais à l'intérieur, sans crainte d'intercepter le faisceau lumineux, un tube de

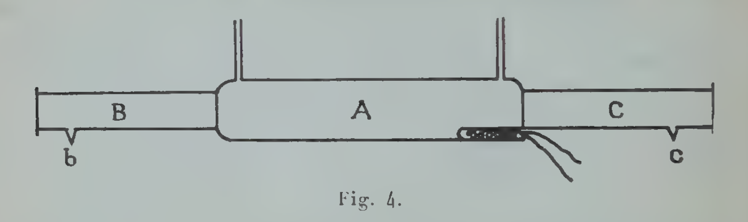


Fig. 4.

quartz fin assez étroit, dans lequel vient se loger un thermomètre à résistance de platine.

On enroule alors, sur le tube, un fil de cuivre émaillé de manière à former des spires équidistantes de 2 mm. environ. Cet enroulement recouvre entièrement A et se termine sur B et C à 3 ou 4 cm. des glaces de séparation intérieures. Pour éviter des irrégularités aux raccords des tronçons, par suite de la variation du diamètre, le fil de cuivre est maintenu entre deux couches jointives de fil de caoutchouc.

Avant de monter le tube sur son support, on le remplit d'un mélange sulfochromique, qu'on y laisse pendant 48 heures. De temps à autre on chauffe fortement le liquide ; on peut être sûr, après plusieurs rinçages à l'eau distillée et finalement à l'alcool que le tube est propre, condition essentielle dans la conservation de l'ozone et aussi pour la sécurité du matériel et de l'opérateur.

Le tube d'absorption, gainé et bien nettoyé, est fixé par des supports métalliques sur le trajet du faisceau lumineux. Le diamètre intérieur des extrémités B-C étant de 32 mm. et le diamètre maximum des diaphragmes circulaires, placés sur la lentille pour limiter l'ouverture du faisceau, étant de 18 mm., il n'y a absolument aucun risque de réflexions parasites sur les parois intérieures et on conserve une très bonne image de la source sur la fente du spectrographe.

Quand le tube est en place, on soude à ses deux ouvertures des jonctions quartz-pyrex, permettant d'adapter de très bons robinets à vide en pyrex, graissés avec un silicone. La distance de chaque robinet au tube d'absorption est assez courte, de l'ordre de 10 cm., afin de diminuer autant que possible les volumes nuisibles. Au cas où, pendant de longues périodes de refroidissement, les qualités du lubrifiant seraient amoindries, on a ménagé contre les robinets, du côté du tube d'absorption, quelques spires de nichrome; un faible courant électrique maintient la région du robinet à une température voisine de celle de la salle d'expérience.

Enfin, on met autour du tube d'absorption, symétriquement et sur une longueur de 40 cm., une caisse en bois, à fond amovible. La profondeur de la caisse est 17 cm., la largeur 14,5 cm. Les faces terminales portent des ouvertures un peu plus larges que le tube, afin d'éviter des contacts trop rigides. Entre la caisse et le tube d'absorp-

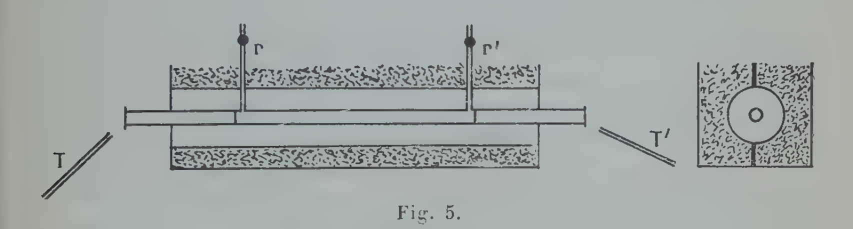


Fig. 5.

tion on peut disposer à volonté deux gouttières métalliques, demi-cylindriques de 8 cm. de diamètre, le bord inférieur de l'une d'elles est pourvu d'une rainure pour qu'on puisse les emboîter facilement; il suffit alors de rapprocher les deux bords supérieurs pour constituer un tube métallique autour d'un tube d'absorption. La glace carbonique ne pourra pas ultérieurement pénétrer dans l'espace annulaire, car les dimensions des gouttières sont très bien adaptées à celles de la caisse et les petites ouvertures, laissées autour des tubes quartz-pyrex, afin d'éviter tout contact solide et par conséquent des causes d'accident au cours des manipulations, sont facilement bouchées avec des tampons d'ouate. L'aspect du tube, installé dans la caisse, est indiqué sur le schéma (fig. 5), longitudinalement et en coupe (On a figuré de la glace carbonique autour des gouttières).

T et T' représentent deux petits tubes en verre, dans lesquels on envoie un léger courant d'air comprimé, sortant d'un épurateur ; dans les tubes on a placé deux spirales de nichrome, traversées par un courant électrique convenable. L'air tiédi et soufflé sur les glaces terminales évite toute condensation d'eau au cours des expériences.

Avec ce dispositif, il est très facile de réaliser à volonté des paliers de températures comprises entre 18° C et — 92° C (température de la

carboglace commerciale). Il suffit de mettre les gouttières et de boucher soigneusement avec de l'ouate toutes les petites fissures, à travers lesquelles l'espace annulaire communiquerait librement avec l'extérieur. On remplit la caisse, autour des gouttières, de carboglace et on fait passer un courant électrique dans le fil conducteur enroulé sur le tube d'absorption. Le refroidissement produit par la carboglace et l'échauffement par effet Joule finissent par s'équilibrer et il suffit de modifier l'intensité du courant pour réaliser la température que l'on veut entre les deux limites indiquées ; une fois atteinte, cette température reste constante et on peut prendre des spectres sur plusieurs plaques.

J'ai choisi cinq températures — 30°, — 44°, — 59°, — 75°, — 92° C et cherché les intensités de courant permettant de les réaliser. On reproduit ainsi sur de nombreux clichés des conditions identiques d'absorption.

Pour — 92°, après suppression du courant électrique, il faut attendre longtemps avant d'atteindre l'équilibre thermique. Aussi est-il préférable de s'arrêter à — 75° C et de faire à part des expériences pour — 92° C seulement : on supprime alors les gouttières et on répand la carboglace directement sur le tube d'absorption. On peut aussi — je l'ai fait pour la région spectrale de longueur d'onde inférieure à 3 135 Å — après avoir pris les spectres correspondant à — 75° enlever rapidement le fond de la caisse, faire tomber la glace, enlever les gouttières, replacer le fond et remettre la glace autour du tube. Avec un peu d'habitude, il ne faut que quelques minutes et c'est la manière la plus rapide, car on évite de prendre des clichés pour une seule température.

Le tube d'absorption communique d'un côté avec l'ozoniseur par l'intermédiaire d'un liquéfacteur, indispensable pour réaliser les concentrations en ozone suffisantes.

Mode opératoire. — Après avoir pris les spectres de graduation on prépare l'ozone par liquéfaction et évaporation successives. On attend une vingtaine de minutes avant de prendre le premier spectre d'absorption. Pendant ce temps on fait d'abord un léger courant d'air, pour chasser l'ozone qui n'est pas dans le tube d'absorption, et l'oxygène ozonisé contenu dans le tube prend la température ambiante, maintenue à 18°. On isole enfin le tube d'absorption, en fermant les robinets r et r', et on enregistre un spectre d'absorption à 18° sur plusieurs plaques. On met ensuite, le plus rapidement possible, la carboglace dans la caisse autour des gouttières. On note les résistances du thermomètre en fonction du temps, afin de se rendre compte de la durée de refroidissement ; il faut en moyenne 4 minutes pour atteindre — 25°. On fait alors passer dans le fil de cuivre enroulé sur le tube le courant qui correspond à la température d'équilibre — 30°.

Cette température atteinte, on prend les spectres d'absorption. Puis on coupe le courant et, quand le thermomètre indique — 42° on fait passer le courant qui correspond à — 44° et ainsi de suite jusqu'à — 75°. On enregistre sur chaque plaque quatre séries d'expériences et naturellement la plaque n'est développée qu'en temps voulu.

Mesures et résultats. — Après l'enregistrement des clichés au microphotomètre, on mesure sur chaque spectre les densités optiques, relatives aux maxima et aux minima d'absorption. Pour une des températures choisies, $t°$, l'absorption, correspondant à une radiation de longueur d'onde λ, est enregistrée sur un assez grand nombre de spectres et il faut en prendre la moyenne. A cet effet, pour chaque série d'expériences, on calcule les rapports $d'_\lambda : d_\lambda$ des densités optiques à $t°$ et 18° — rapport égal à celui des coefficients d'absorption, puisque l'épaisseur réduite n'a pas changé — et on adopte la moyenne arithmétique des valeurs ainsi obtenues. J'ai déterminé aussi les coefficients K'_λ aux températures t, en adoptant comme valeur moyenne $K'_\lambda = \sum d'_\lambda : \sum e$ (e résultant des mesures de densités à 18°) et calculé après les rapports de K'_λ aux valeurs des coefficients à 18°. Les deux méthodes se contrôlent mutuellement ; les résultats, dont la concordance est excellente, sont rassemblés dans les colonnes 3, 4, 5, 6 et 7 du tableau.

B. Températures supérieures à 18°. — On emploie la même source et le même spectrographe. Le tube d'absorption doit être beaucoup plus long, car on ne peut pas chauffer, sans danger d'explosion, de l'ozone trop concentré. La lentille qui concentre le faisceau sur la fente a 112 cm. de distance focale. Le tube d'absorption, en pyrex, a 3 m. de long et 40 mm. de diamètre intérieur ; on a bobiné dessus, très régulièrement, un fil de cuivre émaillé, avec une spire tous les 2 mm. Le bobinage se termine à 1 cm. des extrémités du tube. Les glaces terminales, en quartz cristallisé, sont collées à la picéine ; pour éviter qu'elles se détachent au cas où la picéine se ramollirait trop en cours d'expérience, on dispose autour de chaque extrémité du tube une sorte de rainure circulaire, dont une face intérieure s'appuie sur le bord relevé du tube, tandis que l'autre face s'appuie sur la glace de quartz. Au moyen d'un peu d'étoupe d'amiante, bourrée entre les verres et le collier, on obtient une garniture souple qui maintient les glaces bien appliquées sur les faces rodées du tube.

On repère les températures à l'aide d'un thermomètre à mercure, laissé dans le tube avant de coller les glaces. La colonne de mercure s'observe facilement à l'aide d'une lentille de 7 à 8 dioptries.

Détermination des épaisseurs réduites d'ozone. — Ce n'est pas aussi commode, ni toujours aussi sûr que pour les températures infé-

rieures à 18°, parce qu'ici l'ozone tend à se décomposer et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée. Il faudrait pouvoir tremper le mélange d'oxygène ozonisé ; cette opération n'est évidemment pas parfaite, elle reste tout de même très convenable, en général.

Pour déterminer les épaisseurs réduites d'ozone à une température θ — par exemple 80° C — on utilise l'artifice suivant, indiqué par Barbier et Chalonge. On enregistre sur la même plaque quatre spectres S_0, S_1, S_2, S_3, à cette température, à des temps t_0, t_1, t_2, t_3, les intervalles étant d'une dizaine de minutes, puis, aussitôt après la prise du spectre S_3, on arrête le chauffage et on refroidit le tube par un violent courant d'air comprimé. Dans quelques minutes le tube se trouve ramené à 18° et de nouveau on enregistre trois spectres, S'_0, S'_1, S'_2 à des temps t'_0, t'_1, t'_2. Après développement du cliché on mesure les densités optiques : celles des spectres S'_0, S'_1, S'_2 permettent de calculer les épaisseurs réduites e'_0, e'_1, e'_2 puisqu'ils se rapportent à 18° et qu'on connaît les coefficients d'absorption ; d'ailleurs ces épaisseurs réduites sont toutes égales, à la précision des mesures, la destruction de l'ozone à 18° n'étant pas observable dans un intervalle de temps trop court. Quant aux densités optiques déterminées par les spectres S_0, S_1, S_2, S_3 elles ne peuvent pas servir à calculer directement les épaisseurs réduites e_0, e_1, e_2, e_3 car on ne connaît pas les coefficients d'absorption à la température θ, il s'agit précisément de les mesurer. Mais on peut par exemple construire une courbe en prenant pour abscisses les densités optiques $d_{3\lambda}$ du spectre S_3 et pour ordonnées les densités optiques $d_{1\lambda}$ du spectre S_1. Chaque longueur d'onde fournit un point et l'ensemble des points se place sur une droite passant par l'origine. La pente de la droite est égale à $e_1 : e_3$ puisque $d_{1\lambda} : d_{3\lambda} = K_\lambda e_1 : K_\lambda e_3 = e_1 : e_3$.

On connaît alors les épaisseurs e_0, e_1, e_2, e_3 à un facteur constant près, donc les logarithmes à une constante additive a près ; pour la déterminer on porte sur deux axes de coordonnées (fig. 6) en abscisses les temps t_0, t_1, t_2, t_3, t'_0, t'_1, t'_2 et en ordonnées d'une part $\log (e_0 : e_3)$, $\log (e_1 : e_3)$, $\log (e_2 : e_3)$, zéro, d'autre part $\log e'_0$, $\log e'_1$, $\log e'_2$. On obtient deux arcs de courbes AB et A'B' et on fait subir à AB une translation parallèle à l'axe des ordonnées qui permet un bon raccordement des deux courbes. Cette translation donne la valeur de la constante additive a, elle est d'ailleurs égale à $\log e_3$. D'où le calcul de e_0, e_1, e_2, e_3.

A 50° et 85° la méthode est sûre parce que l'ozone se décompose encore très lentement et au cours du refroidissement à 18°, qui dure peu, l'épaisseur réduite se modifie à peine ; à 50° c'est même négligeable. Pour 120° on ne saurait être aussi affirmatif parce que la destruction de l'ozone est assez rapide et au cours du refroidissement

rien ne permet de la suivre. Cependant, même là, il faut très peu de temps pour revenir à des températures où la décomposition est négligeable et les divers résultats relatifs à une même longueur d'onde ne sont pas très dispersés.

J'ai fait trois séries de mesures, respectivement à 50°, 85° et 120°. Pour chaque température je ramenais le tube d'absorption à 18°, plutôt que de commencer à 120° et de procéder par paliers. A 120° les expériences sont déjà assez délicates parce qu'il faut partir d'un mélange plus concentré en ozone, puisque l'ozone se décompose plus vite et qu'il faut cependant en conserver suffisamment pour assurer

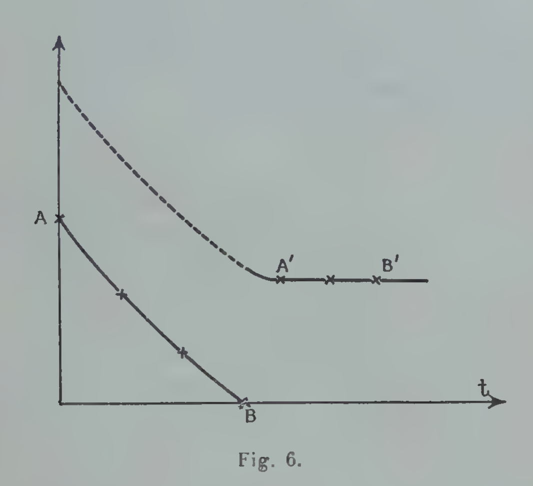


Fig. 6.

une bonne détermination des épaisseurs réduites. J'ai essayé à 140°, mais on n'a pas le temps d'y prendre une série de spectres assez espacés et de revenir à 18° avec une quantité d'ozone suffisante pour appliquer la méthode précédente dans des conditions convenables. On pourrait évidemment risquer de partir d'ozone concentré, mais on aurait probablement une explosion et chaque fois le matériel en souffre — sinon l'opérateur.

Mode opératoire. — On prend les spectres de graduation, puis on prépare l'ozone liquide en quantité suffisante, et on le fait vaporiser dans le tube d'absorption à 18°. On isole le tube du côté de l'ozoniseur et on le laisse ouvert de l'autre (l'ouverture sur la partie supérieure du tube, sinon l'ozone s'échappe par gravité). Il faut attendre un bon moment pour que l'ozone se répande un peu dans tout le tube et ne soit pas trop concentré du côté où il est entré. On chauffe ensuite doucement jusqu'à la température choisie θ, on enregistre les quatre

spectres $S_0S_1S_2S_3$ à des intervalles de 10 minutes et, avant de couper le courant de chauffage, on adapte rapidement à l'extrémité ouverte du tube un gros flacon d'oxygène pour qu'au cours du refroidissement, l'air ne rentre pas dans le tube. On refroidit aussi brutalement que possible en soufflant de l'air comprimé le long du tube et à 18° on reprend les spectres $S'_0S'_1S'_2$. Le refroidissement a duré en moyenne 6 minutes pour les expériences à 120°, 4 minutes 15 secondes pour 85° et 3 minutes à 50° C.

Les clichés sont enregistrés au microphotomètre ; on mesure les densités optiques, les épaisseurs réduites et pour une longueur d'onde déterminée, à une même température θ, on adopte comme valeur numérique du coefficient d'absorption le rapport $\sum d_\lambda : \sum e$ (moyenne de 12 clichés). Au lieu de traduire les résultats par les valeurs des coefficients d'absorption, on donne pour chaque longueur d'onde le rapport du coefficient d'absorption à θ° au coefficient d'absorption à 18°.

Résultats. — Les valeurs obtenues de — 92° C à 120° C sont réunies dans le même tableau. On a porté dans la deuxième colonne les coefficients à 18°, et dans les autres colonnes les rapports $K_t : K_{18}$, pour la température inscrite en haut de la colonne.

Pour les longueurs d'onde 3 135 et 3 130 Å, les mesures sont peu nombreuses au-dessus de 18° ; il en est de même à 120° pour les radiations 3 154 et 3 151 Å, par conséquent les valeurs indiquées correspondantes ne présentent pas la même sécurité que les autres.

	K_{18}	— 92°	— 75°	— 59°	— 44°	— 30°	50°	85°	120°
3 455	0,0081						1,64	2,29	4,16
3 451	0,0067						1,56	2,19	3,93
3 439*	0,0152						1,15	1,35	2,14
3 437	0,0097						1,58	2,17	3,60
3 430	0,0109						1,59	2,24	3,91
3 426*	0,0074						1,88	2,81	4,72
3 421	0,0090						1,68	2,41	4,25
3 417	0,0078						1,69	2,46	4,34
3 401*	0,028	0,89	0,86	0,86	0,86	0,89	1,14	1,43	2,00
3 398	0,017						1,53	2,08	3,29
3 395	0,022						1,45	2,00	3,18
3 391*	0,014						1,63	2,24	3,70
3 372*	0,051	0,94	0,91	0,87	0,88	0,89	1,12	1,33	1,80
3 369	0,030	0,62	0,67	0,71	0,78	0,78	1,26	1,58	2,40
3 365	0,038	0,71	0,82	0,76	0,80	0,81	1,23	1,55	2,22
3 357*	0,020						1,68	2,36	3,57
3 338*	0,077	0,99	0,91	0,87	0,86	0,88	1,16	1,36	1,80
3 334	0,044	0,54	0,61	0,62	0,67	0,70			
3 332	0,050	0,59	0,60	0,61	0,64	0,70			
3 328*	0,035	0,46	0,54	0,60	0,65	0,73	1,38	1,83	2,97

	K_{18}	— 92°	— 75°	— 59°	— 44°	— 30°	50°	85°	120°
3 312*	0,108	0,90	0,88	0,86	0,86	0,90	1,13	1,34	1,70
3 309	0,078	0,73	0,76	0,76	0,77	0,81	1,17	1,44	2,07
3 303	0,094	0,84	0,86	0,83	0,85	0,87	1,17	1,40	1,85
3 299*	0,056	0,50	0,57	0,57	0,61	0,69	1,32	1,72	2,64
3 295	0,066	0,51	0,56	0,57	0,61	0,68			
3 292	0,061	0,43	0,48	0,51	0,57	0,66			
3 279*	0,162	0,96	0,94	0,91	0,91	0,93	1,09	1,26	1,53
3 275	0,106	0,72	0,74	0,74	0,76	0,81	1,21	1,50	2,10
3 272	0,121	0,79	0,79	0,78	0,80	0,83	1,19	1,46	1,90
3 269*	0,092	0,49	0,55	0,58	0,62	0,70	1,37	1,72	2,37
3 255	0,185	0,82	0,82	0,81	0,83	0,87	1,12	1,29	1,62
3 253	0,171	0,76	0,79	0,79	0,81	0,85	1,12	1,30	1,70
3 248*	0,224	0,97	0,92	0,90	0,91	0,92	1,10	1,27	1,52
3 245	0,152	0,69	0,72	0,72	0,74	0,79	1,17	1,42	1,99
3 242	0,162	0,71	0,73	0,73	0,74	0,79	1,19	1,44	1,96
3 239*	0,140	0,50	0,56	0,60	0,65	0,72	1,23	1,57	2,17
3 226	0,293	0,91	0,90	0,88	0,89	0,91	1,09	1,20	1,49
3 223	0,253	0,82	0,82	0,82	0,83	0,87	1,12	1,26	1,68
3 220*	0,300	0,95	0,93	0,90	0,88	0,91	1,09	1,24	1,51
3 216*	0,216	0,68	0,72	0,73	0,75	0,80	1,21	1,41	1,93
3 210	0,238	0,69	0,70	0,71	0,74	0,79	1,12		
3 209	0,227	0,60	0,65	0,68	0,73	0,79	1,22		
3 200*	0,390	0,91	0,87	0,86	0,87	0,90	1,08	1,22	1,49
3 199	0,344	0,82	0,83	0,82	0,84	0,86	1,16	1,23	1,64
3 194	0,385	0,87	0,87	0,85	0,86	0,88	1,09	1,19	1,54
3 190*	0,310	0,67	0,71	0,73	0,76	0,81	1,20	1,40	1,81
3 176*	0,500	0,89	0,87	0,86	0,87	0,90	1,10	1,22	1,42
3 173	0,450	0,81	0,81	0,81	0,83	0,87	1,18	1,28	1,57
3 170	0,490	0,83	0,82	0,82	0,84	0,87	1,13	1,22	1,49
3 167*	0,450	0,75	0,76	0,75	0,79	0,84	1,19	1,31	1,60
3 154*	0,630	0,89	0,86	0,85	0,87	0,90	1,13	1,21	1,55
3 151*	0,566	0,80	0,79	0,79	0,82	0,86	1,18	1,31	1,69
3 148	0,610	0,78	0,78	0,79	0,81	0,85			
3 146	0,583	0,76	0,76	0,78	0,80	0,85			
3 135*	0,796	0,88	0,85	0,84	0,87	0,89	1,15	1,23	
3 130*	0,750	0,82	0,80	0,81	0,83	0,87	1,21	1,30	

Voici les conclusions :

a) *Maxima.* — Comme l'avaient bien mis en évidence Barbier et Chalonge, les variations des coefficients d'absorption correspondant aux maxima présentent aux basses températures une allure parabolique ; le minimum de chaque coefficient se situe aux environs de — 50°. Au-dessous de 18° les variations relatives sont du même ordre pour tous les maxima. A mesure que la température s'élève, au-dessus de 18°, les coefficients augmentent d'autant plus que la longueur d'onde est plus grande ; les bandes à 3 135 et 3 148 Å s'atténuent et finissent par disparaître. La prédissociation atteint des termes moins élevés quand la température croît.

b) *Minima.* — L'influence de la température est nettement plus importante que pour les maxima, au-dessous et au-dessus de 18° et,

là encore, l'effet augmente quand la longueur d'onde croît. A mesure que la longueur d'onde diminue, les taux de variation des coefficients d'absorption s'atténuent vers les basses températures ; pour 3 167, 3 151 et 3 138 Å, l'allure n'est pas très éloignée de celle des maxima correspondants ; les différences observées entre les effets de la température sur les maxima et les minima, s'estompent.

c) On constate un effet de température plus marqué sur certaines bandes et cette différence s'accentue quand λ croît. Il a été signalé par Wulf et Melvin (27) et par L. Lefebvre (15), aux températures inférieures à 18° et $\lambda > 3\,350$ Å. N. H. Eberhardt et W. Shand (8) l'ont utilisé entre 25° et 90° C dans un essai de classification des bandes de O_3 pour $\lambda > 3\,439$ Å.

Avec les clichés étudiés ici, on peut préciser ces différences dans le domaine où les épaisseurs réduites ont permis de mesurer les rapports de coefficients d'absorption. On observe, d'après le tableau, que les bandes 3 148, 3 170, 3 210, 3 242, 3 295, 3 332, 3 365, 3 395, 3 421, 3 430 et 3 455 Å sont nettement plus sensibles que les autres aux variations de température [1]. Les épaisseurs réduites étaient trop faibles pour faire des mesures convenables à $t < 18°$ pour $\lambda > 3\,372$ Å (sauf 3 401 Å) et à $t > 18°$ pour $\lambda > 3\,455$ Å. On observe cependant qu'à — 92° C les bandes 3 401, 3 439 et 3 514 Å sont particulièrement intenses par rapport aux bandes voisines ; à 18° C le contraste entre les diverses bandes s'atténue, par l'accroissement d'intensité des bandes qui étaient faibles, et à 120° C l'allure du spectre a complètement changé : les bandes 3 430, 3 455 et 3 493 Å sont devenues les plus intenses et d'autres bandes, à peine apparentes à — 92° C, ressortent nettement. Le spectre est beaucoup plus riche à 120° C qu'à — 92° C.

Le tube d'absorption utilisé n'était pas assez long pour permettre d'avoir des renseignements sûrs aux longueurs d'onde plus grandes.

d) J'ai déterminé, sur chaque cliché où les densités optiques d'un maximum et d'un minimum principaux et voisins étaient correctement mesurables, la différence des coefficients correspondants, c'est-à-dire le contraste de la bande. Ce contraste traduit mieux l'effet de la température sur les bandes puisqu'il revient à éliminer le spectre continu, supposé de même intensité pour le maximum et le minimum voisins. Les moyennes de ces déterminations sont rassemblées dans le tableau suivant :

[1] On peut utiliser ces résultats pour apporter certaines modifications à la classification publiée par D. Melcher (*Helvetica Physica Acta*, **18**, 72, 1945).

	— 92°	— 75°	— 59°	— 44°	— 30°	18°	50°	85°	120°
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 338 — 3 328	0,054	0,049	0,047	0,045	0,042	0,040	0,037	0,034	0,034
3 312 — 3 299	0,066	0,061	0,059	0,057	0,056	0,051	0,043	0,038	0,035
3 279 — 3 269	0,111	0,100	0,094	0,089	0,085	0,068	0,055	0,040	0,030
3 248 — 3 239	0,145	0,126	0,117	0,109	0,103	0,080	0,065	0,050	0,036
3 220 — 3 216	0,142	0,128	0,117	0,110	0,102	0,081	0,066	0,052	0,041
3 200 — 3 190	0,149	0,125	0,119	0,110	0,101	0,069	0,052	0,036	0,020
3 176 — 3 167	0,110	0,097	0,090	0,079	0,072	0,046	0,022	0,015	−0,015
3 154 — 3 151	0,110	0,104	0,096	0,090	0,082	0,059	0,041	0,028	0,015
3 135 — 3 130	0,082	0,081	0,069	0,067	0,056	0,042	0,026	0,019	

Le contraste de la bande, dont le maximum se trouve à 3 176 Å, change de signe entre 85° et 120°, car le coefficient relatif à 3 167 Å devient supérieur à celui du minimum situé à 3 173 et à 120° le coefficient du minimum à 3 167 Å est même plus grand que celui du maximum à 3 176 Å.

CHAPITRE III

COEFFICIENTS D'ABSORPTION POUR 3 135 > λ > 2 300 Å

Pour réaliser les mesures absolues précédentes on a choisi le domaine spectral le plus commode. Les coefficients d'absorption permettent d'employer des tubes d'absorption de dimensions telles que les dosages chimiques sont faciles, parce qu'ils exigent des volumes de solution et une durée qui ne sont ni trop grands, ni trop petits.

Mais après avoir constaté des différences notables entre les valeurs obtenues pour les coefficients et celles de Ny et Choong, on a évidemment voulu poursuivre la comparaison dans les autres régions spectrales. Seulement les dosages perdent un peu de leur commodité et de leur précision : quand l'absorption diminue, parce qu'il faut de l'ozone plus concentré, des épaisseurs plus grandes, donc une durée d'écoulement accrue, quand l'absorption augmente car il faut de très petits volumes de solutions. Aussi a-t-on jugé préférable de ne pas continuer l'étude par des dosages chimiques et de déterminer les nouvelles épaisseurs d'ozone par voie photométrique en se servant des valeurs des coefficients, mesurés entre 3 135 et 3 400 Å. Ces expériences peuvent avoir plusieurs buts :

1° Rendre homogène l'ensemble des coefficients d'absorption en les rapportant tous à la même région, étudiée par des dosages chimiques.

2° Comparer les valeurs ainsi obtenues à celles des divers auteurs.

3° Profiter des mesures pour vérifier si celles de Ny et Choong ont été bien raccordées entre 3 135 et 2 400 Å, car dans sa thèse (p. 29) E. Vassy signale la possibilité de raccords défectueux.

Principe. — Le principe est le suivant : on place sur deux faisceaux lumineux différents, deux colonnes d'oxygène ozonisé, de longueur l et l' différentes et ayant la même concentration en ozone. L'une de ces colonnes, celle qui correspond par exemple à la longueur l, donne un spectre d'absorption dans la région comprise entre 3 100 et 3 400 Å ; sur le cliché obtenu, on mesure les densités optiques d_λ, pour un certain nombre de longueurs d'ondes et on construit une courbe en prenant pour ordonnées d_λ et pour abscisses les coefficients d'absorption k_λ, obtenus à partir de dosages chimiques. On en déduit l'épaisseur réduite e. Les deux colonnes d'oxygène ozonisé ont la même composition, leurs épaisseurs réduites sont donc proportionnelles à leurs longueurs et on a comme épaisseur réduite e' de la deuxième $e' = e . \frac{l'}{l}$.

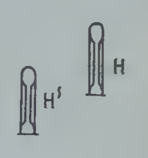
Si on prend un spectre d'absorption du 2e faisceau, son étude photométrique fournit les densités optiques d'_λ et la relation $d'_\lambda = e'.K'_\lambda$ détermine K'_λ, dans la région spectrale correspondante.

Dispositif experimental. — Pour ce genre de travail, on emploie habituellement un tube en croix, c'est-à-dire un tube d'absorption à deux branches perpendiculaires de longueurs inégales. On fait arriver le gaz à étudier dans la plus grande et on attend assez longtemps avant de prendre des spectres, afin d'être sûr que le volume intérieur est homogène au moment des mesures. Ces attentes plus ou moins prolongées sont un peu gênantes, la disposition en croix des deux faisceaux lumineux ne manque pas d'encombrement et enfin toute modification de longeur d'une des branches nécessite le changement du tube complet.

Ici j'ai employé des tubes parallèles, voisins et un écoulement continu d'oxygène ozonisé, de composition invariable pour chaque mesure. Les concentrations en ozone, comprises entre 2 o/o et 0,5 o/o environ, restent toujours très faibles et il n'y a pas lieu de craindre une décomposition appréciable d'ozone dans le parcours — réduit d'ailleurs à une vingtaine de centimètres — d'un tube à l'autre. On évite ainsi l'encombrement du tube en croix, on diminue considérablement la durée des expériences et on peut faire l'étude complète sans changer de montage, parce que rien n'empêche de disposer en série des tubes de longueurs différentes.

La figure 7 indique la disposition des appareils : A ozoniseur, H et H' tubes à hydrogène servant de sources lumineuses, L et L' lentilles de quartz, S et S' spectrographes, T, T_1 et T_2 tubes d'absorption.

Chaque source est pourvue d'un régulateur, que l'on contrôle d'ailleurs au cours des poses pour plus de sûreté. Le tube T a 125 cm de long et sert à la détermination photométrique des épaisseurs réduites d'ozone, au moyen des coefficients d'absorption obtenus par des mesures absolues. La lentille L donne une image de la source H sur la fente du spectrographe S et sa monture porte un support dans lequel on dispose les diaphragmes connus, afin de prendre les spectres qui serviront à tracer les courbes de gradation, relatives à chaque longueur d'onde utilisée.



Les tubes T_1 et T_2 ont pour longueurs respectives 20, 4 cm et 1 cm ; à cause de la faible longueur de T_2, le rodage de ses extrémités a été particulièrement soigné. On met à volonté l'un de ces tubes en communication avec T, de manière à étudier l'absorption du même mélange d'oxygène ozonisé à travers les deux faisceaux ; le tube T_1 (ou T_2) qui ne sert pas est empli d'oxygène. De cette façon, par l'emploi de l'un ou de l'autre de ces tubes, et avec un régime approprié de l'ozoniseur, on peut étudier tout le domaine spectral compris entre 3 135 et 2 300 Å.

On divise la région spectrale à étudier en plusieurs séries et on prend sur chaque cliché des spectres correspondant à toutes les séries de manière à multiplier les clichés relatifs à la mesure de chaque coefficient d'absorption.

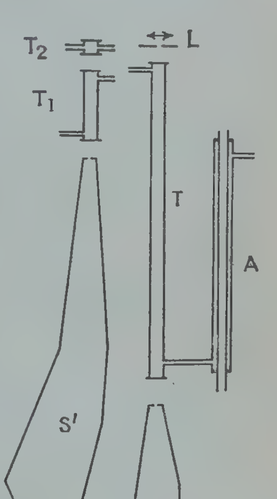


Fig. 7.

La lentille L' forme l'image de la source H' sur la fente du spectrographe S' et la monture, comme celle de L, permet de disposer sur le faisceau des diaphragmes connus, pour les spectres de graduation. Bien entendu, on a vérifié que les surfaces utilisées des deux lentilles étaient éclairées uniformément, condition essentielle puisqu'on considère les flux de la source invariable comme proportionnels aux surfaces des diaphragmes placés devant la lentille. Un support, mis entre T_1 et la fente du spectrographe, permet de placer un diffuseur devant la fente du spectrographe, après

l'enregistrement d'un spectre d'absorption, et de superposer sur un spectre celui que fournit une lampe à vapeur de mercure, à enveloppe de quartz, pour avoir des repères de longueurs d'onde.

Le spectrographe S′ est un spectrographe Hilger Medium. La largeur de la fente est de 30 μ.

Ozoniseur. — On l'alimente avec de l'oxygène comprimé du type médical. On dispose un débitmètre, étalonné au préalable, en avant de l'ozoniseur de manière à pouvoir réaliser le débit approprié à chaque série de mesures et déterminé par des essais préliminaires.

Les ozoniseurs sont formés par des condensateurs cylindriques : le tube intérieur, creux, est en aluminium bien poli ; le tube extérieur, en verre, est recouvert d'une feuille métallique. Le diamètre intérieur du tube d'aluminium est de 2 cm., la distance des tubes est d'environ 8 mm. Afin d'éviter tout échauffement irrégulier au cours du fonctionnement, on fait passer un courant d'air comprimé dans le tube intérieur.

Sur le même support, j'ai fixé trois ozoniseurs de longueurs différentes. On utilise celui qui permet de réaliser les concentrations d'ozone désirées avec des fonctionnements dont les régimes ne soient ni trop forts ni trop faibles. Les longueurs respectives des armatures externes — plus courtes que les armatures internes par construction — étaient de 1 m, 17 cm et 3 cm. L'alimentation de l'ozoniseur se fait à l'aide d'un transformateur, dont le primaire est branché sur un régulateur Elco. On vérifie continuellement la tension aux bornes du primaire. Enfin on évite les étincelles en mettant en série, entre l'ozoniseur et le secondaire du transformateur, une grande résistance.

Mode opératoire. — A cause de la forte variation de l'absorption de O_3 dans la région spectrale étudiée, il faut prendre sur chaque plaque plusieurs séries de spectres (j'en ai choisi 5), ayant des domaines communs, pour bien assurer les raccords des mesures.

Pendant toute la durée des expériences, l'atmosphère de la salle est constamment renouvelée, afin de chasser les traces de O_3 qui pourraient éventuellement se former, sous l'action des radiations utilisées. Avant de prendre les spectres, correspondant à un régime permanent déterminé, on laisse écouler un volume gazeux au moins égal à 4 fois le volume total des tubes T et T_1 (ou T et T_2) ; puis on enregistre alternativement un spectre avec le spectrographe S, un spectre avec S′, de nouveau un spectre avec S, etc., de manière à encadrer un spectre de S′ par deux spectres de S, pour plus de sûreté dans les mesures.

Etude des clichés et résultats. — L'enregistrement microphotométrique des clichés pris avec le spectrographe S permet de déterminer les épaisseurs réduites d'ozone dans le tube T et on en déduit celles du tube T_1 (ou T_2).

Connaissant l'épaisseur réduite d'ozone e', relative à un spectre de T_1 (ou T_2) et les densités optiques d'_λ, mesurées sur les enregistrements microphotométriques des clichés du spectrographe S', on n'a plus qu'à faire les rapports $d' : e'$ pour obtenir les coefficients d'absorption. On a fait 14 ou 15 mesures pour chaque coefficient et adopté comme valeur moyenne le rapport $\Sigma\, d'_\lambda : \Sigma\, e'$.

Ces valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau ci-après. Les valeurs des coefficients, relatives aux longueurs d'onde comprises entre 3 112 et 3 083 incluses, ont été obtenues en utilisant à la fois les dosages chimiques et les dosages photométriques, de manière à mieux assurer le raccord des deux séries de mesures.

Dans le tableau, K_{nc} représente les valeurs des coefficients d'absorption obtenus en déterminant les épaisseurs réduites à partir des coefficients de Ny et Choong entre 3 135 et 3 300 Å. Ceci permet de se rendre compte si les séries de mesures relatives aux diverses régions spectrales, étudiées par ces physiciens à partir de dosages chimiques, étaient bien raccordées.

Les graphiques permettent une comparaison saisissante des résultats. Si on prend comme abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les coefficients d'absorption, on obtient une courbe sur laquelle se placent aussi, avec une bonne approximation et très régulièrement, les points dont les ordonnées ont pour valeurs les coefficients publiés par Buisson et Fabry (5).

Si on prend comme ordonnées, d'une part K_{nc} et d'autre part les coefficients publiés par Ny et Choong, dans l'ensemble les résultats concordent bien. On peut cependant déceler, dans les valeurs de Ny et Choong, des irrégularités dues certainement à des raccords défectueux de diverses séries de mesures : en particulier vers 2 900-2 930 Å et dans la région comprise entre 2 770 et 2 700 Å, où les valeurs de Ny et Choong subissent une diminution sensible. On s'explique ainsi que pour $\lambda < 2\,700$ Å, K_{nc} soit légèrement supérieur aux coefficients donnés par Ny et Choong. D'ailleurs si on utilise K_{nc} pour construire le graphique qui se trouve dans la thèse de Vassy, page 28, on constate que l'anomalie signalée disparaît : les points s'alignent sur une droite passant par l'origine.

	K_V	K_{NC}		K_V	K_{NC}		K_V	K_{NC}
	—	—		—	—		—	—
3 112	1,05	1,28	2 914	13,3	15,8	2 697	88	106
3 109	1,02	1,25	2 908	14,6	17,3	2 693	86	103
3 106	1,12	1,33	2 906	15,5	18,0	2 676	96	116
3 104	1,11	1,31	2 897	17,5	20,4	2 671	93	113
3 100	1,19	1,44	2 892	18,6	21,8	2 656	104	126
3 098	1,16	1,41	2 884	20,0	23,2	2 652	102	124
3 092	1,35	1,56	2 874	23,2	27,0	2 643	109	132
3 085	1,45	1,74	2 871	23,8	27,9	2 635	106	128

	Kv	Knc		Kv	Knc		Kv	Knc
3 083	1,46	1,71	2 864	25,6	29,8	2 624	114	139
3 077	1,62	1,92	2 859	26,8	31,2	2 617	112	136
3 075	1,59	1,89	2 850	29,2	33,9	2 606	119	145
3 066	1,90	2,25	2 845	30,9	35,9	2 598	115	139
3 061	2,01	2,34	2 841	31,7	36,6	2 587	124	150
3 059	1,97	2,30	2 833	35,4	41,2	2 579	119	145
3 053	2,09	2,43	2 823	37,7	43,7	2 572	121	147
3 051	2,06	2,39	2 809	42,0	49,5	2 566	119	145
3 037	2,76	3,21	2 799	46,1	55,0	2 553	126,5	153,5
3 036	2,74	3,17	2 792	48,6	56,5	2 546	121	147
3 029	2,91	3,49	2 784	52,4	60,0	2 539	125	151,5
3 021	3,29	3,95	2 782	52,9	61,0	2 529	121	147
3 016	3,55	4,25	2 773	57,6	65,1	2 519	125	152
3 0 4	4,19	5,02	2 763	62,1	70,6	2 508	119	144
2 998	4,49	5,38	2 759	63,5		2 500	120,7	146
2 987	5,18	6,20	2 756	64,3	72,7	2 495	118	143
2 982	5,50	6,59	2 752	66,4	75,1	2 490	119,6	145
2 977	5,85	7,00	2 748	68,8	77,8	2 482	115	139
2 973	6,31	7,52	2 738	72,2	81,6	2 478	116	141
2 967	6,88	8,20	2 731	76,0		2 466	110	134
2 959	7,86	9,66	2 728	77,3	87,4	2 459	111	135
2 948	8,76	10,4	2 725	78,5		2 448	105	127
2 946	8,90	10,6	2 722	79,7	90,1	2 440	106	128
2 941	9,50	11,4	2 717	81,5	92,1	2 419	97	117
2 937	9,87	11,8	2 715	81,9	92,6	2 417	98	118
2 931	10,7	12,8	2 710	84,0	95,1	2 404	89	108
2 926	11,3	13,5	2 702	87,0	99,6	2 399	91	111
2 918	12,4	14,7				2 389	84	102
						2 333	86	104
						2 378	83	100
						2 371	79	96
						2 864	77	93
						2 358	73	88
						2 348	70	85
						2 344	68	82
						2 333	63	76
						2 327	60	73
						2 318	58	70
						2 305	51	60

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE POUR $\lambda < 3135$ Å

On n'a étudié que l'effet du refroidissement ; par conséquent toutes les mesures ont été réalisées à des températures égales ou inférieures à 18° C. Le dispositif expérimental est le même que pour l'étude des bandes de Huggins. On doit prendre des précautions identiques afin

d'éviter des condensations d'eau sur les glaces que traverse le faisceau lumineux : à l'extérieur en soufflant un léger courant d'air tiède, à l'intérieur en assurant l'étanchéité des fermetures.

Le tube d'absorption est le même que celui qui a été utilisé dans la région des bandes de Huggins.

Le mode opératoire est exactement le même que dans l'étude des bandes de Huggins, on a adapté encore cinq paliers de températures inférieures à 18°, la plus basse étant — 92° C. Après enregistrement microphotométrique des spectres, on détermine, pour chaque longueur d'onde choisie, les rapports $K_t : K_{18}$ des coefficients K_t à t^0 aux coefficients K_{18} à 18°. On fait ensuite la moyenne des valeurs données par les différents clichés. Les résultats sont condensés dans le tableau.

	— 92°	— 75°	— 59°	— 44°	— 30°
3 112	0,90	0,88	0,88	0,91	0,92
3 109	0,88	0,87	0,88	0,90	0,91
3 100	0,88	0,89	0,88	0,91	0,92
3 098	0,87	0,87	0,88	0,90	0,91
3 085	0,90	0,90	0,90	0,91	0,93
3 083	0,89	0,90	0,89	0,91	0,93
3 077	0,89	0,90	0,89	0,91	0,93
3 075	0,87	0,88	0,89	0,91	0,93
3 061	0,92	0,91	0,91	0,93	0,94
3 059	0,89	0,90	0,90	0,91	0,93
3 053	0,90	0,90	0,90	0,92	0,94
3 051	0,89	0,89	0,89	0,91	0,93
3 037	0,90	0,92	0,91	0,93	0,95
3 036	0,89	0,90	0,90	0,92	0,94
3 029	0,90	0,90	0,90	0,92	0,94
3 016	0,90	0,91	0,91	0,92	0,95
3 004	0,90	0,91	0,91	0,92	0,95
2 998	0,90	0,91	0,91	0,92	0,95
2 987	0,92	0,93	0,93	0,94	0,95
2 982	0,92	0,92	0,93	0,94	0,96
2 977	0,92	0,92	0,93	0,94	0,96
2 973	0,93	0,93	0,93	0,94	0,95
2 967	0,92	0,93	0,93	0,94	0,96
2 959	0,91	0,92	0,92	0,94	0,96
2 946	0,92	0,92	0,92	0,93	0,96
2 942	0,91	0,92	0,92	0,93	0,96
2 931	0,91	0,92	0,92	0,93	0,96
2 926	0,92	0,92	0,91	0,94	0,96
2 918	0,91	0,92	0,92	0,93	0,95
2 914	0,92	0,92	0,93	0,93	0,95
2 906	0,92	0,94	0,94	0,94	0,96
2 897	0,92	0,93	0,92	0,93	0,96
2 892	0,91	0,92	0,92	0,92	0,95
2 884	0,91	0,92	0,92	0,93	0,96
2 871	0,92	0,93	0,93	0,94	0,96
2 864	0,92	0,93	0,92	0,93	0,96
2 859	0,92	0,93	0,93	0,94	0,97

	— 92°	— 75°	— 59°	— 44°	— 30°
	—	—	—	—	—
2 845	0,93	0,94	0,94	0,95	0,97
2 841	0,93	0,94	0,94	0,95	0,97
2 833	0,95	0,95	0,95	0,96	0,97
2 823	0,94	0,95	0,95	0,95	0,97
2 809	0,96	0,95	0,96	0,96	0,97
2 799	0,96	0,96	0,96	0,96	0,98
2 784	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97
2 773	0,96	0,96	0,96	0,96	0,98
2 759	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97
2 754	0,95	0,96	0,96	0,96	0,98
2 748	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98
2 738	0,97	0,97	0,97	0,96	0,98
2 731	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98
2 717	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98
2 710	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98
2 697	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98
2 693	0,96	0,97	0,96	0,96	0,97
2 676	0,97	0,98	0,97	0,98	0,98
2 671	0,95	0,97	0,96	0,97	0,97
2 656	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 652	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97
2 643	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 635	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97
2 624	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 617	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97
2 606	0,96	0,98	0,98	0,97	0,98
2 598	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97
2 587	0,97	0,98	0,96	0,98	0,98
2 579	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97
2 572	0,96	0,98	0,97	0,97	0,98
2 566	0,96	0,97	0,97	0,96	0,97
2 553	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98
2 546	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97
2 539	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 529	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 519	0,96	0,97	0,98	0,97	0,98
2 508	0,95	0,97	0,97	0,97	0,98
2 500	0,96	0,98	0,98	0,98	0,98
2 495	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 490	0,96	0,98	0,98	0,97	0,98
2 482	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
2 478	0,96	0,98	0,98	0,97	0,98
2 466	0,96	0,98	0,98	0,97	0,98
2 459	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98
2 448	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98

D'une manière générale on constate que l'effet de température décroît à mesure que la longueur d'onde diminue et devient à peine sensible dans la région du maximum d'absorption.

A peu près régulièrement aussi, quand on peut faire des déterminations de densités optiques sur un maximum et le minimum voisin,

l'écart entre les deux coefficients augmente quand la température s'abaisse : comme dans la région des bandes de Huggins, le refroidissement augmente le contraste.

Ceci permet de mieux assurer les positions de bandes, entre 3 000 et 2 700 A, où l'absorption continue les laisse à peine entrevoir à la

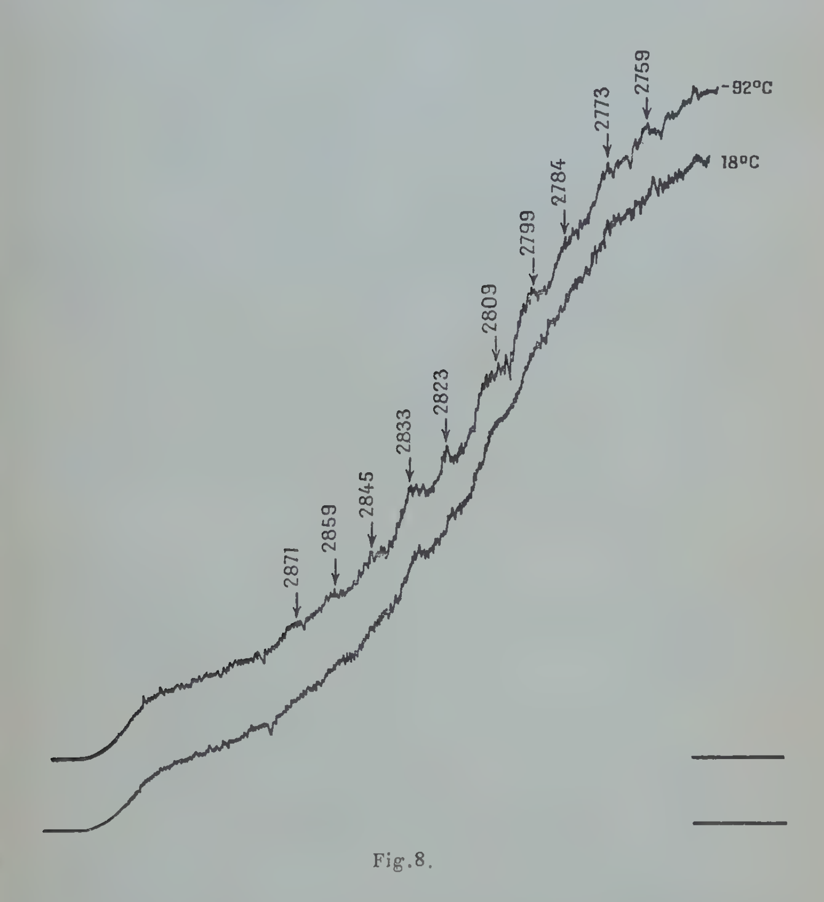


Fig. 8.

température ordinaire. Lambrey et Chalonge (14) avaient tenté de fixer, à 18° C, les longueurs d'onde des maxima. L'effet de la température sur les contrastes aide à confirmer ces résultats. La figure 8 reproduit des enregistrements microphotométriques et permet de se rendre compte des variations de contraste. Les repérages des discontinuités d'absorption sur un très grand nombre de clichés donnent les longueurs d'onde suivantes :

3 021	3 016	2 998	2 987	2 967	2 959	2 946	2 941
f	F	AF	AF	*f*	AF	*f*	F
2 926	2 918	2 906	2 892	2 884	2 871	2 859	2 845
F	*f*	F	?	?	F	F	F
2 833	2 823	2 809	2 799	2 784	2 773	2 759	2 752
F	FF	F	F	AF	F	F	*f*
2 748	2 738	2 731	2 725	2 717	2 715	2 710	
FF	*f*	FF	AF	FF	AF	AF	

(FF signifie maximum très fort suivi d'un minimum prononcé, F, indique un maximum un peu moins fort, AF une discontinuité plus atténuée dont le minimum se voit rarement et *f* veut dire discontinuité faible. Il y a un doute pour 2 892 et 2 884). On ne mentionne ici que les détails qui apparaissent régulièrement et ne sauraient en aucune façon être confondus avec le grain de la plaque.

Par conséquent ces expériences ont un double intérêt : au point de vue spectroscopique elles permettent de préciser les positions des bandes qui à la température ordinaire sont à peu près complètement masquées par l'absorption continue et d'autre part elles montrent que l'influence de la température sur les coefficients d'absorption est loin d'être négligeable immédiatement après les bandes de Huggins ; on doit certainement en tenir compte si on utilise cette région spectrale pour l'étude de l'ozone atmosphérique. Vers le maximum d'absorption l'effet de la température sur les bandes devient à peine sensible.

CHAPITRE V

ABSORPTION DE L'OZONE DANS LE SPECTRE VISIBLE

I. — Mesure des coefficients à 18°

Ces mesures ont déjà été faites par Colange (6) et A. Vassy (22), qui ont publié des résultats nettement différents.

Dispositif expérimental : a) *Tube d'absorption.* — L'absorption de l'ozone dans le spectre visible étant beaucoup plus faible que dans le domaine utilisé de l'ultra-violet, on n'a pas employé, comme pour la bande de Hartley, deux tubes différents, mis en série et parcourus par un courant permanent d'oxygène ozonisé. Les concentrations en ozone fournies par un ozoniseur ordinaire nécessiteraient un tube de dimensions exagérées pour une salle ordinaire de laboratoire, surtout si l'on veut pousser l'étude dans les régions de très faible absorption. Il faut donc de l'oxygène ozonisé plus ou moins concentré en ozone, qu'on ne peut obtenir — à moins de refroidir fortement l'ozoniseur —

que par vaporisation d'ozone liquide ; pour prendre dans le mélange homogène deux colonnes absorbantes de longueurs très différentes on se sert d'un tube en croix.

L'absorption dans le spectre visible se fait suivant la direction $x'x$ (fig. 9) et l'absorption dans l'ultra-violet suivant une direction perpendiculaire $y'y$. Le tube utilisé à 40 mm de diamètre, les faces CD sont distantes de 53 mm, par conséquent elles débordent à peine les génératrices du tube et cela facilite l'homogénéisation du mélange gazeux, car un courant lent d'ozone, produit par évaporation, chasse à peu près uniformément l'oxygène qui emplissait préalablement le tube. Les bords des ouvertures C et D étant assez rapprochés doivent être particulièrement soignés. On a utilisé pour AB deux longueurs différentes, 55 cm et 102 cm, permettant de travailler dans de très bonnes conditions avec des épaisseurs réduites maxima de 35 cm et 65 cm environ ; les épaisseurs intermédiaires s'obtiennent facilement en favorisant la destruction de l'ozone ou par dilution avec de l'oxygène. On applique

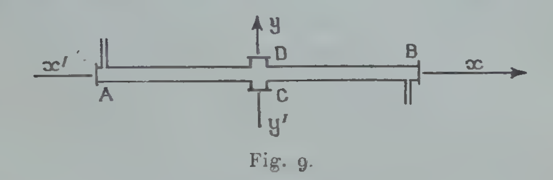


Fig. 9.

sur les faces des glaces plan-parallèles, collées à la picéine. Les glaces C et D sont en quartz.

b) *Sources lumineuses et spectrographes.* — Le faisceau ultra-violet est fourni par un tube à hydrogène ; avec une lentille de quartz on concentre le faisceau sur la fente du spectrographe Hilger Medium.

Le faisceau du domaine visible est obtenu par une source luminescente qui a déjà été présentée en détail (24) ; elle a pour composition : tungstate de magnésium pur 50 o/o, tungstate de calcium pur 32 o/o, silicate de zinc (activé par Mn) 13 o/o, silicate de calcium (activé par Mn et Pb) 5 o/o. Le mélange est réparti très régulièrement entre deux disques, un en verre et l'autre en quartz. On excite la luminescence avec une lampe à vapeur de mercure (haute tension, basse pression). L'ensemble est disposé dans une boîte métallique de dimensions appropriées, de manière à éviter toute lumière parasite ; un diaphragme, placé devant le disque extérieur, permet de limiter à volonté la surface utilisée. La source, étudiée spécialement en vue de l'absorption de l'ozone dans le spectre visible, a des propriétés intéressantes au point de vue photométrique.

a) Sa répartition spectrale ne change pas avec le temps.

b) Son intensité ne diminue qu'avec une extrême lenteur, il faut des centaines d'heures pour pouvoir constater un changement.

c) Le spectre de luminescence ne dépend pas des radiations excitatrices, ni de l'intensité du courant dans la lampe à vapeur de mercure.

d) La brillance est constante sur une surface de l'ordre de 6 cm^2 quand la lampe à vapeur de mercure se trouve à 6,5 cm. de la plaque luminescente.

e) Le contrôle est extrêmement facile.

f) Le noircissement des plaques photographiques est à peu près uniforme sur une grande étendue spectrale, contrairement à ce qui se produit pour une lampe à incandescence ; de plus, les raies du mercure fournissent des repères très commodes.

g) Un seul inconvénient résiderait dans l'insuffisance de la brillance pour des faisceaux peu étendus ; par contre, c'est plus avantageux dans la photométrie stellaire (3).

Ici on limite la surface luminescente utilisée avec un diaphragme circulaire de 6 mm. de diamètre. Deux lentilles achromatiques, ayant chacune 7 dioptries, convenablement diaphragmées, donnent un faisceau cylindrique à travers le tube d'absorption et l'image de la source sur un spectrographe Cojan, ouvert à F/9 (dispersion 42,5 mm. entre 4 358 et 5 790 Å et 19,2 mm. entre 5 790 et 7 635 Å). Au delà de 6 500 Å, cette source luminescente a une brillance trop faible et il eût fallu des poses trop longues pour réaliser sur la plaque photographique des noircissements suffisants en un temps assez court. Aussi, pour l'étude ce cette région, on a employé une lampe Argenta, alimentée par une batterie d'accumulateurs de 1 000 AH sous 120 V. On marque des repères sur les spectres de la lampe à incandescence en plaçant, après chaque pose, un diffuseur devant la fente du spectrographe et en faisant fonctionner, pendant quelques secondes, une lampe à vapeur de mercure (basse pression haute tension).

c) *Ozone*. — On le prépare par évaporation d'ozone liquide, indiquée précédemment. On a utilisé de l'oxygène électrolytique pour l'alimentation de l'ozoniseur. La quantité d'ozone liquéfié peut, à l'état gazeux, emplir au moins deux fois le tube d'absorption. De cette façon, au cours de la vaporisation on réalise un courant d'ozone lent et assez prolongé qui balaie l'oxygène contenu dans ce tube quasi cylindrique et on obtient rapidement un mélange gazeux uniforme. Néanmoins, j'attendais un certain temps, environ 1 heure, avant la prise du premier spectre.

Prise des spectres. — La température de la salle est maintenue à 18°. Chaque spectre pris dans le domaine visible est encadré par deux spectres pris dans l'ultra-violet. La première série, enregistrée environ une heure après le remplissage du tube d'absorption par vaporisation de l'ozone liquide, correspond à l'épaisseur réduite maximum et sert à déterminer les coefficients d'absorption les plus faibles. Mais il faut ensuite faire diminuer la concentration en ozone

pour l'étude des coefficients un peu plus grands. Pour cela on déplace légèrement la colonne gazeuse, contenue dans le tube d'absorption, par un faible volume d'oxygène, calculé d'avance et mesuré approximativement en comptant le nombre de bulles qui traversent un barboteur à SO_4H_2 concentré. On remplace ainsi un peu d'oxygène ozonisé par un volume égal d'oxygène et on attend longuement, afin d'être sûr que le contenu du tube est redevenu homogène (j'attendais 4 ou 5 heures dans la journée et 9 heures environ pendant la nuit). Après la deuxième série de spectres, on répète la même opération pour une troisième série, puis pour une quatrième s'il y a lieu.

On obtient les spectres de graduation dans l'ultra-violet en disposant sur la lentille de quartz des diaphragmes d'ouvertures circulaires connues. L'étalonnage des clichés relatifs au domaine visible est un peu plus compliqué pratiquement parce que la disposition du spectrographe ne permet pas de placer des diaphragmes devant la lentille collimatrice ; aussi prend-on les spectres de graduation avec le spectrographe Hilger. A cet effet on dispose alors une deuxième source fluorescente en avant du tube à hydrogène, on escamote la lentille de quartz et on place un objectif achromatique formant l'image de la source sur la fente du spectrographe. Il n'y a plus qu'à enregistrer une douzaine de spectres en modifiant le flux à l'aide de diaphragmes connus placés devant la lentille collimatrice du spectrographe. Quand on utilise une lampe Argenta pour les spectres d'absorption, on se sert d'une lampe analogue pour les spectres de graduation, en ayant soin de marquer des repères au moyen d'une lampe à vapeur de mercure.

Le développement des plaques ne se fait qu'en temps opportun. Si les divers enregistrements ont duré par exemple 48 heures, on attend trois jours après le dernier spectre avant de développer.

Etude des clichés et résultats. — Tous les clichés sont enregistrés au microphotomètre. Les spectres de l'ultra-violet permettent de connaître les épaisseurs réduites e' relatives à la branche CD et on calcule l'épaisseur réduite e de la branche AB par la relation $\frac{e}{e'} = \frac{l}{l'}$. L'absorption de chaque radiation se retrouve sur un grand nombre de spectres et on prend comme moyenne le rapport $\sum d_\lambda : \sum e$. Les résultats sont condensés dans la deuxième colonne du tableau.

Ils sont donc compris entre ceux de Colange et ceux de A. Vassy. La différence avec les valeurs données par A. Vassy provient évidemment des coefficients de la région ultra-violette choisis pour base ; si, au lieu de se servir des coefficients que j'ai déterminés par des dosages chimiques, on prend ceux de Ny et Choong pour déterminer les épaisseurs réduites, on trouve pratiquement les mêmes valeurs que A. Vassy. Le maximum à 5 340 Å est simplement plus prononcé ici,

on le voit très nettement sur tous les enregistrements. Les discontinuités deviennent plus fréquentes quand on va vers le violet mais l'absorption baisse énormément et pour prolonger l'étude dans cette région il vaut mieux utiliser un dispositif à réflexions multiples (voir plus loin).

II. — Effet de température.

Les mesures déjà faites se traduisent par des conclusions nettement différentes : E. Vassy (23) a étudié l'influence de la température entre 20° et — 100°, il trouve que les coefficients d'absorption augmentent quand la température diminue, la variation étant de l'ordre de 30 o/o entre 20° et — 100°. Par contre, Humphrey et Badger (12) n'ont fait des comparaisons qu'à 20° et — 78°5 et ils ne trouvent aucun changement dans l'absorption de l'ozone. J'ai repris ces mesures au-dessous et au-dessus de 18°.

1° Températures inférieures a 18°. — *a*) Le tube d'absorption a exactement la même disposition que celui qui a été décrit pour étudier l'effet de température dans l'ultra-violet, seulement il est en pyrex et les dimensions sont légèrement supérieures, le compartiment A a 35 cm. de long, les deux autres 30 cm. chacun. Les glaces de séparation, plan-parallèles, sont soudées au tube. Les glaces terminales sont collées à la picéine, mais avant de les fixer — après avoir longuement desséché avec le plus grand soin les extrémités B et C par un courant d'oxygène industriel d'abord chaud, puis à la température ambiante — on met rapidement P_2O_5 dans une poche, soufflée dans la paroi inférieure. On place ensuite le tube sur le trajet du faisceau lumineux et on le dessèche en faisant circuler pendant plusieurs heures un courant d'oxygène, tandis qu'on fait passer un courant électrique dans un conducteur enroulé sur le tube de manière à réaliser une température d'une centaine de degrés. On prend toutes les précautions pour éviter le moindre givrage sur les glaces au cours de l'expérience ; les robinets à vide sont particulièrement soignés et graissés avec un peu de silicone, la température autour des robinets étant maintenue autour de 20°. On souffle sur les glaces terminales un léger courant d'air épuré et tiède.

La glace carbonique, contenue dans une caisse en bois et disposée de manière à refroidir jusqu'au milieu des compartiments B et C, était placée directement au contact du tube, par conséquent on ne faisait qu'une comparaison entre la température ambiante, soit 18° et — 92°.

b) La production d'ozone se fait encore par évaporation d'ozone liquide, car il faut toujours une épaisseur réduite assez grande suivant une longueur relativement faible. Comme je n'avais plus d'oxygène

électrolytique, j'ai préparé l'oxygène en faisant réagir de l'eau oxygénée sur du permanganate de potassium en milieu sulfurique. Un flacon d'une douzaine de litres sert de gazomètre ; on le remplit d'abord d'oxygène et on débite ensuite régulièrement l'oxygène pour l'alimentation de l'ozoniseur. Entre le gazomètre et l'ozoniseur le gaz passe successivement dans deux laveurs à SO_4H_2 concentré, dans une colonne de P_2O_5 de 60 cm. de longueur et enfin dans un serpentin immergé dans l'oxygène liquide.

c) On emploie la source luminescente et le spectrographe Cojan. Deux lentilles achromatiques, placées de part et d'autre du tube, donnent un faisceau cylindrique dans le tube et l'image de la source sur la fente du spectrographe. Les spectres de graduation se font encore avec le spectrographe Hilger, comme il a déjà été indiqué.

d) On emplit le tube d'oxygène ozonisé concentré, par évaporation d'ozone liquide, on attend environ une demi-heure, on ferme les robinets et on prend un spectre d'absorption à 18°, puis, rapidement, on dispose la carboglace autour du tube et au bout de 30 minutes on enregistre le spectre d'absorption à basse température. D'après l'exposé des expériences analogues faites dans l'ultra-violet, on sait que le refroidissement est assez brusque pour que la concentration de l'ozone reste constante à la précision des mesures et qu'après une demi-heure le tube est en équilibre thermique avec le milieu ambiant. Cependant pour s'en assurer on a placé contre le tube d'absorption et vers le milieu, un thermomètre à résistance de platine ; afin d'éviter autant que possible les échanges de chaleur entre le thermomètre et la carboglace on les sépare par une couche très serrée d'étoupe d'amiante ayant plus d'un centimètre d'épaisseur. D'ailleurs le tube d'absorption peut se mettre en communication avec un tube plongeant dans SO_4H_2 concentré et on vérifie chaque fois, après retour à 18°, qu'il n'y a pas la moindre surpression dans le tube.

J'ai répété ces expériences 14 fois sur 8 clichés différents.

e) Après enregistrement au microphotomètre, on mesure pour chaque couple de spectres, pris l'un à 18°, l'autre à — 92° C, les densités optiques d_λ et d'_λ relatives à une même longueur d'onde. On peut traduire les résultats en donnant par exemple $\sum d'_\lambda : \sum d_\lambda$ pour chaque longueur d'onde choisie. Ce rapport est d'ailleurs égal à celui des coefficients d'absorption à — 92° et 18°. On a rassemblé les valeurs numériques ainsi obtenues dans la troisième colonne du tableau. On ne constate aucune variation de l'absorption entre les deux températures ; ce résultat confirme celui de Humphrey et Badger. L. Lefebvre l'avait aussi trouvé (16).

2° Températures supérieures a 18° C. — On emploie le même dispositif que pour la région des bandes de Huggins. Le tube d'absorption a 3 m. de long ; on le chauffe électriquement grâce à un bobinage

régulièrement espacé et on lit les températures sur un thermomètre à mercure, laissé dans le tube avant de fixer les glaces terminales. On utilise toujours la source luminescente et le spectrographe Cojan. L'oxygène qui alimente l'ozoniseur est préparé par action H_2O_2 sur MnO_4K en milieu sulfurique. L'absorption étant relativement faible, il faut de l'ozone plus concentré que dans les expériences semblables faites dans l'ultra-violet et il vaut mieux agir avec prudence. On évapore une quantité d'ozone liquide susceptible de remplir à l'état gazeux environ la moitié ou les deux tiers du tube d'absorption et on attend longtemps avant de chauffer.

Quand on a atteint la température voulue, on opère exactement comme pour l'ultra-violet : on prend 4 spectres à des intervalles de 10 minutes, puis on refroidit aussi rapidement que possible avec de l'air comprimé soufflé violemment sur le tube; à 18° on prend de nouveau 3 spectres.

Le développement se fait en temps voulu. On a vu comment on tient compte des variations de concentration de l'ozone au cours de l'expérience; elles sont d'ailleurs faibles, car je n'ai opéré qu'à 50° et à 80°. Pour 120°, l'ozone devant nécessairement être plus concentré, j'ai craint de faire sauter l'installation; du reste à 50° et 80° pour la même raison, je n'ai pas travaillé avec des épaisseurs suffisantes permettant de faire des mesures dans les régions où l'absorption est trop faible.

Les résultats, exprimés en prenant pour chaque longueur d'onde le rapport $\sum d'_\lambda : \sum d_\lambda$, évalué sur huit clichés (d'_λ et d_λ sont les densités optiques relatives à la même épaisseur réduite à t° et à 18°) sont rassemblés dans la quatrième et la cinquième colonne du tableau.

On ne constate aucun effet de température à la précision des mesures.

λ(Å)	$10^3.K_\lambda$	— 92° C	50° C	80° C
4 516	2,33 M			
4 551	2,26 *m*			
4 585	3,61			
4 620	4,98 M			
4 667	3,94 *m*			
4 710	5,16 M			
4 731	4,87 *m*			
4 770	6,65			
4 831	10,4 M	0,97		
4 874	9,23 *m*	0,97		
4 888	9,6			
4 928	10,0	0,98		
4 969	10,9	0,99		
5 012	15,9	1,01		
5 060	20,1 M	0,99		
5 106	18,3			

λ(Å)	$10^3.K_\lambda$	— 92° C	50 G	80° C
5 118	18,0 *m*	0,99		
5 148	18,6	0,99		
5 196	20,4			
5 245	24,1	1,00		
5 296	30,0	1,00	1,01	1,01
5 340	32,5 M	1,00	1,01	1,01
5 365	31,9 *m*	1,00	1,01	1,01
5 405	34,4		1,01	1,00
5 461	36,2		1,01	0,99
5 487	36,8			
5 512	37,8		1,00	1,01
5 538	38,4			
5 564	40,6	1,01	1,00	1,00
5 590	43,3			
5 617	48,3	1,01	1,01	1,00
5 643	50,0			

λ(Å)	$10^3.K_\lambda$		−92° C	50° C	80° C	λ(Å)	$10^3.K_\lambda$	−92° C	50 C	80° C
5 670	51,8		1,01	1,01	0,99	6 376	35,5	0,99	1,01	1,01
5 698	53,9					6 418	33,1			
5 735	55,2		1,01	0,99	0,99	6 458	30,9	0,99	1,01	1,01
5 754	55,9	M	1,01	1,00	1,00	6 486	28,9			
5 783	55,0		1,01	1,00	1,00	6 500	28,6	0,99	1,01	1,01
5 812	52,4					6 544	26,9			
5 842	51,1		1,01	1,01	1,00	6 634	23,1			
5 872	50,5	*m*	1,01	1,01	1,00	6 681	21,5			
5 903	51,5					6 727	18,7			
5 934	52,3		1,01	1,01	1,00	6 777	16,8			
5 968	55,6		1,01	1,01	1,00	6 828	15,0			
6 019	59,4	M	1,01	1,01	0,99	6 876	13,8			
6 036	58,2					6 925	12,6			
6 075	56,1		1,01	1,01	1,00	6 981	11,1			
6 108	52,7		1,00	1,01	1,00	7 036	10,0			
6 143	49,5					7 089	9,25			
6 180	47,5		1,00	1,01	1,01	7 122	9,0			
6 191	45,0					7 168	8,65			
6 220	44,2					7 207	7,6			
6 256	42,2		1,00	1,01	1,01	7 264	6,65			
6 293	40,0		1,00	1,00		7 328	5,85			
6 335	38,0		1,00	1,01	1,01	7 392	4,65			
6 349	36,7									

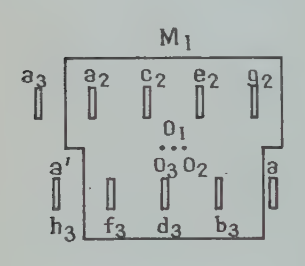
CHAPITRE VI

DISPOSITIF A RÉFLEXIONS MULTIPLES

J'ai essayé de prolonger les mesures des coefficients d'absorption, à 18° C, dans le domaine qui s'étend entre 3 400 et 4 500 Å environ. On peut faire quelques déterminations avec un tube en croix ordinaire et une forte concentration en ozone, mais l'expérience ainsi comprise devient rapidement impraticable, car on ne manipulerait pas sans inconvénients de grandes quantités d'ozone liquide. On est conduit à faire traverser le mélange absorbant plusieurs fois par les radiations, avant de les analyser dans le spectrographe. J'ai employé un dispositif à réflexions multiples, imaginé par White (25) et perfectionné par G. Herzberg (10) ; en voici le principe.

Considérons (fig. 10) deux miroirs sphériques M_1 et M_2M_3, de même rayon de courbure R. M_1 a un contour rectangulaire, dans lequel on a pratiqué deux encoches a et a' ; M_2M_3 est coupé par un plan méridien en deux parties égales M_2 et M_3, chacune étant portée par un support qui peut se déplacer perpendiculairement à l'axe. On dispose les miroirs M_1 et M_2M_3 face à face, à une distance égale au rayon, les deux moitiés M_2M_3 légèrement séparées. Les trois axes sont parallèles

et ont leurs traces sur M_1 en O_1 O_2 O_3. Un objet ayant la forme d'un petit rectangle, placé en a, donne par réflexion sur M_2 et M_3 deux images a_2 et a_3, l'une a_2 sur le coin supérieur gauche de M_1, l'autre a_3 en dehors de M_1. La lumière réfléchie par M_1 et M_3, donnera une nouvelle image b_3, à une distance de a égale à 2 O_2 O_3 ; un nouveau couple de réflexions fournira une image c_2 et ainsi de suite. Finalement, une image formée par M_3 tombera dans l'encoche a' et les radiations sortiront du système après un parcours entre les miroirs égal à $2p$R, p désignant le nombre d'images qui se forment sur M_1, y compris celle qui se trouve dans l'encoche a' (sur la figure $p = 8$). On modifie p en changeant légèrement le décalage entre M_2 et M_3 ; on n'est limité que par les pertes de lumière par réflexion sur les glaces qui limitent la colonne d'oxygène ozonisé.



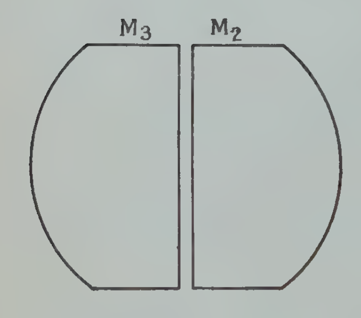


Fig. 10.

Les miroirs que j'ai employés ont 1 m de rayon. Dimensions de M_1 : hauteur 20 mm., largeur 24 mm. ; encoches : hauteur 10 mm., largeur 2 mm. Dimensions de M_2M_3 : hauteur 40 mm., rayon 25 mm. Le tube d'absorption, en croix a 90, cm. de long et 50 mm. de diamètre intérieur ; les extrémités sont rodées un peu obliquement de manière que la lumière réfléchie sur les glaces terminales soit rejetée latéralement et ne donne pas d'image parasite. La source S émet un faisceau dans une direction moyenne perpendiculaire à l'axe du tube d'absorption ; une lentille L et un petit prisme à réflexion totale P, en quartz, forment une image de la source dans l'encoche a, où on a ménagé, dans un papier feutré noir, une fente ayant 3 mm. de haut et 1 mm. de large. La lumière émergeant par l'encoche a', après $2p$ réflexions, est reprise par la lentille L' qui donne une image de a' sur la fente du spectrographe. Il faut évidemment diaphragmer la lentille L de façon que les rayons ne se réfléchissent pas sur les parois latérales du tube d'absorption.

Ceci étant dit, l'expérience devient identique à celle d'un tube en croix ordinaire ; l'épaisseur d'oxygène ozonisé traversé par le faisceau lumineux, analysé par le spectrographe S_1, est $2pl$, l désignant la distance intérieure des glaces qui limitent la colonne absorbante.

1° Pour étudier l'absorption dans la région voisine de 3400 Å, j'ai utilisé le spectrographe Hilger Medium et comme sources, successivement, le tube à hydrogène et une lampe à ruban de tungstène à ampoule de verre. Le tube à hydrogène, à cause de sa faible brillance, ne peut pas servir pour un grand nombre de réflexions, parce que les pertes sur les glaces terminales deviennent rapidement importantes ; il faudrait des temps de pose trop longs et de plus, le réglage devient difficile si on ne voit pas la dernière image, dans l'encoche *a'*. D'ailleurs l'émission discontinue de l'hydrogène finirait par gêner. Je n'ai utilisé cette source qu'avec deux réflexions, par conséquent un aller et retour dans l'oxygène ozonisé (je ne pouvais du reste pas faire autrement, un accident ayant provoqué la destruction de M_3) ; j'ai pu mesurer les coefficients d'absorption jusqu'à 3523 Å (épaisseurs réduites comprises entre 26 et 97 cm).

Au delà de 3523 Å, je me suis servi de la lampe à ruban de tungstène, avec $p = 6$, me permettant de prolonger les déterminations jusqu'à 3650 Å (épaisseurs réduites comprises entre 375 et 550 cm). L'ensemble de ces résultats est donné dans le tableau suivant :

λ	$10^4.K_\lambda$	λ	$10^4.K_\lambda$	λ	$10^4.K_\lambda$	λ	$10^4.K_\lambda$
3 654	3,6	3 573	11,4	3 514*	45	3 463	67
3 650	2,6	3 572	10,9	3 506*	23,5	3 460	59,5
3 647*	3,65	3 567*	13,5	3 501	32	3 455	81
3 639*	0,77	3 561*	6,7	3 499	30	3 451	67
3 606	5,7	3 556	8,15	3 493*	42,5	3 439*	152
3 604	5,2	3 554	7,7	3 489*	27	3 433	97
3 600	7,65	3 550	10,3	3 485	33	3 430	109
3 599	6,9	3 546	8,9	3 481	29	3 424*	74
3 594*	7,9	3 523	31,6	3 472*	60,5	3 421	90
3 588*	5,55	3 521	28,3	3 466*	47	3 417	78

La valeur correspondant à 3639 Å ne doit être considérée que comme un ordre de grandeur.

Pour les longueurs d'onde immédiatement supérieures à 3654 Å, l'absorption devient trop faible pour assurer une étude quantitative. Je n'ai pu, avec $p = 10$, que prendre quelques spectres sur des plaques à grain très fin (Ilford half tones), chaque pose durant 10 heures. Evidemment la concentration de l'ozone ne reste pas constante, mais en l'évaluant à 45 ou 50 o/o en moyenne, l'épaisseur réduite est de l'ordre de 9 m. On arrive ainsi à fixer les positions des maxima et des minima jusqu'à 3850 Å environ ; on trouve des minima à 3677 3696, 3724, 3776, 3817 et sans doute à 3834 et 3852 Å, tandis que les maxima se situent à 3683, 3699, 3707, 3733, 3758, 3763, 3795 et approximativement à 3831 et 3845 Å.

On a reproduit (fig. 11) un enregistrement autour de 3650 A ; pour

des longueurs d'onde inférieures il conserve exactement l'allure habituelle des bandes de Huggins, avec de très forts contrastes ; pour les longueurs d'onde supérieures à 3 653 Å, il a des accidents beau-

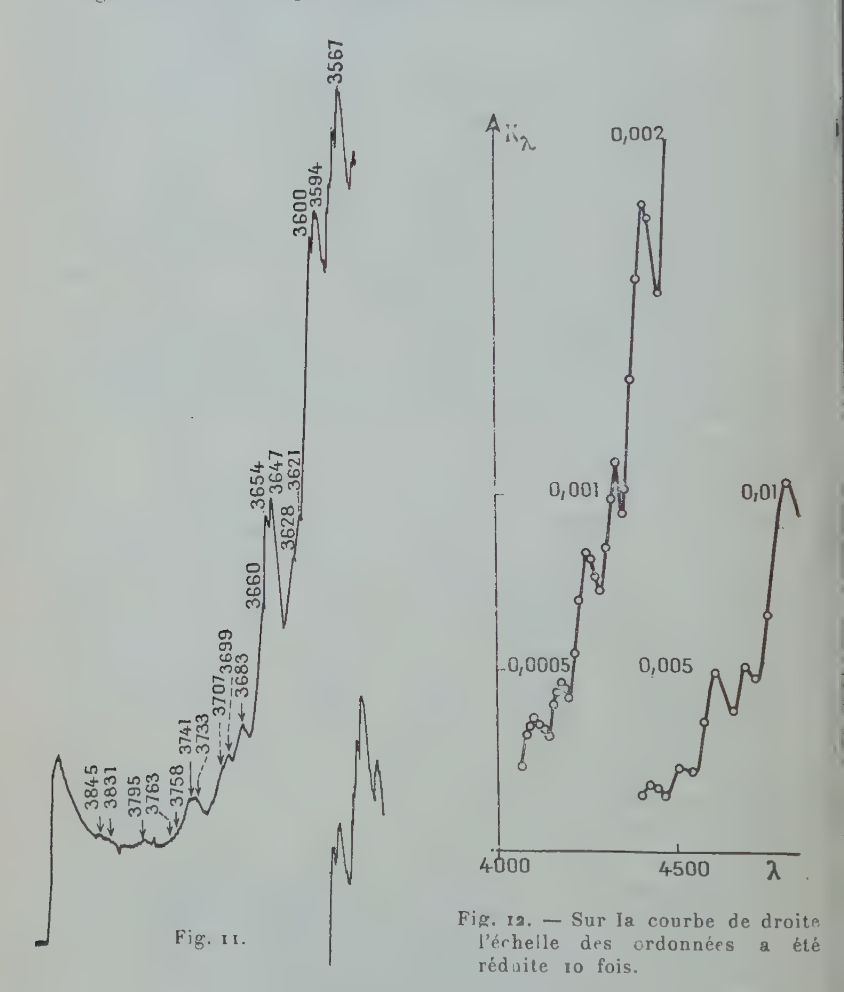


Fig. 11.

Fig. 12. — Sur la courbe de droite l'échelle des ordonnées a été réduite 10 fois.

coup plus adoucis, probablement parce que l'absorption est insuffisante.

2° Pour travailler dans le domaine spectral compris entre 4 500 et 4 000 Å, je me suis servi du spectrographe Cojan (dispersion 17,5 mm entre 4 358 et 4 078 Å) et de la lampe à ruban de tungstène. Comme le faisceau dans cette région est beaucoup plus intense que vers 3 700 Å,

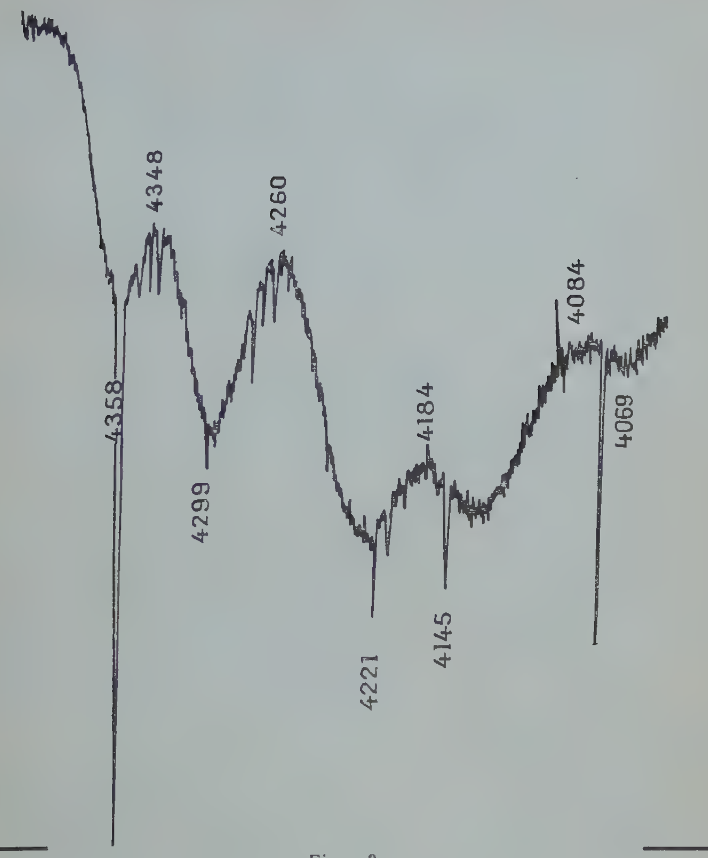


Fig. 13.

on a pu faire des mesures photométriques avec $p = 10$, les épaisseurs réduites étant comprises entre 5,50 et 11 m. On a prolongé les mesures des coefficients d'absorption à 18° C jusqu'à 4 069 Å. Voici les résultats.

λ	$10^3.K_\lambda$	λ	$10^3.K_\lambda$	λ	$10^3.K_\lambda$
—	—	—	—	—	—
4 472	1,59	4 285	0,77	4 134	0,333
4 444	1,81	4 270	0,82	4 122	0,345
4 431	1,85	4 260	0,83	4 108	0,36
4 410	1,63	4 237	0,70	4 094	0,345
4 393	1,34	4 221	0,55	4 084	0,32
4 371	1,02	4 205	0,43	4 069	0,23
4 362	0,95	4 197	0,45		
4 348	1,10	4 184	0,46		
4 331	0,99	4 171	0,44		
4 314	0,85	4 161	0,405		
4 299	0,73	4 145	0,325		

On a construit (fig. 12) la courbe représentant ces variations de K_λ en fonction de λ et reproduit (fig. 13) un enregistrement microphotométrique de l'un des spectres. Les maxima et les minima sont très nets et semblent devenir un peu plus fréquents que vers les longueurs d'onde plus grandes; toutefois la structure conserve la même allure que dans tout le spectre visible.

Pour explorer la région comprise entre 4 070 et 3 800 Å, il faudrait travailler avec des épaisseurs réduites de 100 ou 150 m. L'expérience peut se faire à l'aide du dispositif à réflexions multiples, à condition de supprimer les glaces, qui provoquent des pertes de lumière trop importantes.

CHAPITRE VII

ABSORPTION DE L'OZONE DANS L'INFRA-ROUGE

Ce travail a pour but d'une part de mesurer l'absorption de bandes infra-rouges de l'ozone en la rapportant à l'épaisseur réduite de la couche traversée, d'autre part de déterminer la structure fine de ces bandes. Il a été fait [1], à la Station Scientifique du Jungfraujoch (Suisse) où était installé le spectrographe prisme-réseau de l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège, afin d'y étudier l'absorption de l'atmosphère terrestre dans le spectre solaire.

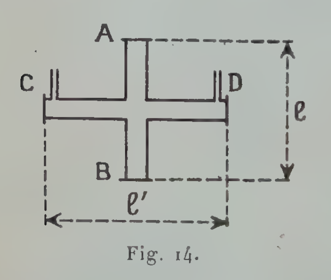


Fig. 14.

L'emploi d'un tube d'absorption en croix (fig. 14) a permis d'éviter des dosages chimiques lors des expériences. La branche CD limitée par des glaces en NaCl, était traversée par des radiations émises par un filament Nernst. La branche AB, limitée par des glaces en quartz, recevait le faisceau issu d'un tube à hydrogène. L'analyse du faisceau émergent, à l'aide d'un spectrographe à optique de quartz, permet de mesurer photométriquement l'épaisseur réduite e de la couche d'ozone correspondante, à partir des coefficients d'absorption déterminés par des dosages chimiques dans la région des bandes de Huggins. On calcule ensuite l'épaisseur réduite e' relative à la colonne d'ozone située entre C et D par la relation $e' : e = l' : l$.

L'optique du spectrographe prisme-réseau a été décrite dans la thèse de M. Migeotte (17). Comme récepteur, nous avons employé un

(1) En collaboration avec M. Migeotte et M. Neven.

couple thermo-électrique Perkin-Elmer, relié à un enregistreur à plume par l'intermédiaire d'un amplificateur électronique à courant alternatif (13 cycles), spécialement conçu pour l'usage de ce thermo-couple. Le spectrographe était équipé avec des réseaux à échelettes : réseau de E. F. Barker, à 3 600 traits par pouce (origine : Université de Michigan (E-U), dimensions de la surface gravée 170 × 220 mm) pour les bandes à 9,6 μ et à 9 μ, réseau de J. Strong à 7 200 traits par pouce (origine : Université Johns Hopkins (E-U) dimensions de la surface gravée 120 × 160 mm) pour les bandes à 4,75 μ 3,59 μ et 3,27 μ.

Mode opératoire. — Le tube d'absorption étant plein d'oxygène, on commence par prendre avec le spectrographe S_1 à optique de quartz, les spectres de graduation de chaque plaque, puis on enregistre avec le spectrographe prisme-réseau S_2 la région spectrale correspondant à la bande étudiée. Après avoir rempli le tube d'oxygène ozonisé, on reprend avec S_1 un spectre d'absorption sur chaque plaque, puis on enregistre le spectre d'absorption infra-rouge de la bande. De temps à autre on interrompt cet enregistrement pour prendre un spectre avec S_1, de manière à contrôler le régime permanent de l'ozoniseur ou à pouvoir suivre la variation de l'épaisseur réduite de O_3 en fonction du temps. En fin d'opération, on vide le tube d'absorption de l'ozone qu'il contient, en faisant passer de l'oxygène dans le tube, et on enregistre avec S_2 les éléments indispensables à la détermination des constantes instrumentales (image centrale et quelques raies du spectre de CO servant pour l'étalonnage).

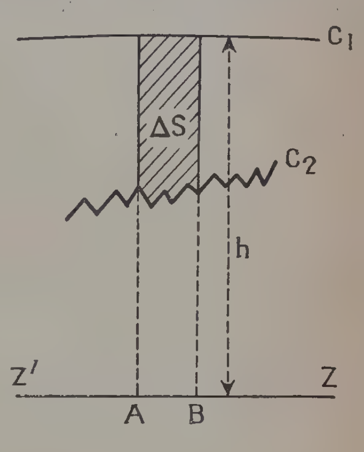


Fig. 15.

L'ozone était préparé à partir d'oxygène comprimé industriel, passant dans un ozoniseur formé par un condensateur cylindrique. L'armature interne, creuse et en aluminium, pouvait être refroidie par un courant d'air, quand on voulait fonctionner en régime permanent. Le primaire du transformateur était alimenté sur le courant du réseau, stabilisé à l'aide d'un stabilisateur électronique. Un liquéfacteur, placé entre l'ozoniseur et le tube d'absorption, permettait à volonté de liquéfier l'ozone, afin d'obtenir ensuite par évaporation de l'oxygène ozonisé concentré en ozone.

L'étude des enregistrements se divise en deux parties : mesure de l'absorption et détermination de la structure fine.

I. *Mesure de l'absorption.* — Tout d'abord, suivant un procédé bien connu et déjà exposé précédemment, les spectres pris dans l'ultra-violet permettent d'obtenir les épaisseurs réduites. Pour cela nous avons utilisé les coefficients d'absorption déterminés dans la région des bandes de Huggins (V. chap. I).

Pour exprimer l'absorption relative aux bandes enregistrées dans l'infra-rouge, nous avons déterminé leurs largeurs équivalentes. Si nous considérons une partie de l'enregistrement d'une bande quelconque (fig. 15), il comporte trois tracés : *a*) la ligne de zéro $Z'Z$ obtenue en plaçant devant la fente du spectrographe un écran opaque aux radiations considérées (le déplacement de la plume de l'enregistreur qui pourrait provenir de la lumière diffusée était négligeable). *b*) deux courbes C_1 et C_2 obtenues respectivement sans O_3 et avec O_3 dans le tube d'absorption. On divise la longueur de l'enregistrement relative à toute la bande en fractions assez petites, telles que AB, afin que dans chacune d'elles la distance h de C_1 à ZZ' puisse être considérée comme pratiquement constante. Dans chaque fraction, on mesure ensuite l'élément de surface ΔS compris entre C_1 et C_2 et on fait la somme $L = \Sigma \frac{\Delta S}{h}$ pour toute la bande. Connaissant la dispersion c'est-à-dire le nombre d'angströms n correspondant à l'unité de longueur suivant $Z'Z$, la largeur équivalente de la bande a pour valeur en Å $L' = nL$.

Pour la bande à 9,6 μ l'ozoniseur fonctionnait en régime permanent (tension constante, débit gazeux constant et ozoniseur refroidi par un courant d'air intérieur). Pour les autres bandes, le rendement de l'ozoniseur ne pouvait pas fournir des épaisseurs réduites suffisantes et on a été obligé de remplir le tube d'absorption par évaporation d'ozone liquide ; il en résulte un inconvénient, la concentration ne reste pas constante au cours d'un enregistrement et nous avons pris l'épaisseur réduite moyenne c'est-à-dire la valeur qui correspond au milieu de l'enregistrement. Nous avons d'ailleurs constaté que la vitesse de destruction de l'ozone est nettement plus grande ici que dans les expériences rapportées dans les chapitres précédents, faites dans le spectre visible ou l'ultra-violet et où le mélange absorbant n'est traversé que par des radiations de longueurs d'onde plus courtes.

Evidemment, dans la détermination des largeurs équivalentes, nous avons tenu compte des raies de vapeur d'eau qui se superposent aux bandes de O_3 dans les régions de 4,75 et 3,27 μ. D'ailleurs ces raies étaient peu intenses à cause de l'atmosphère particulièrement sèche du Jungfraujoch.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau suivant ; e'_1, e' et e'_2 désignent les épaisseurs réduites au début, au milieu et à la fin de chaque enregistrement.

Bandes	l'_{cm}	$e'_{1\,cm}$	e'_{cm}	$e'_{2\,cm}$	$L'_{Å}$
9,6 μ	3,75	0,072	0,073	0,074	2 160
	3,75	0,078	0,078	0,078	2 260
	15,1	0,28	0,28	0,28	3 870
4,75 μ	15,35	1,9	1,8	1,7	800
	»	2,25	2,1	2,0	940*
	»	2,8	2,55	2,35	1 035*
	»	3,6	3,35	3,1	1 090
	»	3,55	3,40	3,3	1 170*
	»	4,5	4,1	3,8	1 170
3,27 μ	15,35	4,65	4,5	4,4	130*

Pour les bandes à 4,75 μ et 3,27 μ la durée de l'enregistrement était de 1 heure pour les mesures L' suivies d'un astérisque et de 1 h. 30 pour les valeurs de L' sans astérisque.

On remarque que les deux épaisseurs réduites très voisines de 3,35 et 3,4 cm., pour la bande à 4,75 μ, donnent des largeurs équivalentes qui s'écartent de 4 o/o environ de la valeur moyenne.

II. — *Structure fine.* — Le principe de la détermination du nombre d'onde σ [1] d'une raie est simple. Soient, en un point I du réseau, IN la normale à la surface initiale du réseau (avant de le graver), IX la bissectrice de l'angle formé par le rayon incident et le rayon diffracté, correspondant à l'ordre m. Si θ désigne l'angle de IN avec IX, il est facile d'établir (v. Migeotte, thèse p. 43) la relation :

$$\sigma = m \, . \, A \, . \, \text{cosec} \, \theta, \tag{1}$$

A ayant une valeur constante au cours d'un enregistrement. La mesure de σ se ramène à celle de θ, lorsqu'on a déterminé A.

Pour évaluer θ on repère, sur le cercle gradué C du réseau, la posi-

[1] Selon la suggestion de la Commission internationale mixte, réunie à Rome en septembre 1952, nous employons l'unité K (Kayser) pour remplacer cm^{-1} et la lettre σ pour remplacer ν.

tion x_0 qui correspond à $\theta = 0$; ce repérage est facile et très précis parce que, dans ces conditions, il se forme sur le thermo-couple une « image centrale » particulièrement intense, due à la réflexion directe par le réseau : il lui correspond sur le rouleau enregistreur un maximum de déviation très aigu. Ensuite, pour une raie quelconque du spectre, il suffit de repérer la position x correspondante du réseau sur le cercle C, pour en déduire $\theta = | x - x_0 |$.

La constante A se calcule à l'aide de la formule (1), appliquée à des raies connues. Après chaque spectre de O_3, on a enregistré un spectre de CO, sur une certaine longueur, dans une région spectrale convenablement choisie, et on a pris les raies de CO, comme raies d'étalonnage. Nous avons adopté pour ces raies les nombres d'onde de K. N. Rao (20) diminués de 0,11 K pour tenir compte des dernières mesures de E. K. Plyler, W. S. Benedict et S. Silverman (19).

La formule (1) fournit les valeurs de σ au Jungfraujoch ; on doit leur faire subir une correction pour les exprimer par rapport au vide. Ces corrections ont été calculées par extrapolation des formules de Barrell et Sears (4).

Bande à 9,6 μ. — Cette bande a été enregistrée dans le spectre solaire et en laboratoire ; nous avons déterminé sa structure fine entre 1 070 K (9,346 μ) et 985 K (10,152 μ). Nos spectres solaires sont plus détaillés que ceux de Shaw, Chapman et Howard (21) ; en dehors de quelques raies telluriques, dues à CO_2 et H_2O, à peu près tous les détails se retrouvent dans les spectres de O_3 en laboratoire. Toutefois le pouvoir de résolution est supérieur dans les spectres solaires où les raies distantes de 0,03 K sont encore bien séparées. La différence de finesse des spectres solaires et des spectres pris en laboratoire tient à la largeur des fentes du spectrographe, liée elle-même à l'intensité de la source. D'autre part ces spectres correspondent à de l'ozone qui se trouve dans des conditions de température et de pression très différentes. La température de l'ozone atmosphérique est de l'ordre de — 40°, tandis que dans les expériences de laboratoire on travaille autour de 18°. L'identité de structure observée dans les spectres de laboratoire et les spectres solaires, confirme bien que la bande à 9,6 μ n'est pas une bande de combinaison, qui serait sensible à la température.

Le tableau ci-après donne les nombres d'onde dans le vide des raies observées, en se limitant toutefois à celles qui sont situées du côté des grandes longueurs d'onde par rapport au centre de la bande (branches P). Ces résultats ont été obtenus en prenant la moyenne des mesures effectuées sur plusieurs enregistrements, l'écart par rapport à cette moyenne étant en général inférieur à 0,03 K sur les spectres en laboratoire. σ_S et σ_L désignent respectivement les nombres d'onde mesurées sur les spectres solaires et les spectres de laboratoire.

σ_S	σ_L	$\sigma_S - \sigma_L$	Série	— m	σ calc.	σ calc. — σ_S
—	—	—	—	—	—	—
1 041,55	1 041,56	— 0,01	C	1	1 041,61	0,06
1 041,36	1 041,35	0,01	B	1	1 041,29	— 0,07
1 041,00	1 040,97	0,03	A	1	1 041,04	0,04
1 040,70	1 040,68	0,02	C	2	1 040,78	0,08
1 040,41	1 040,41	0,00	B	2	1 040,44	0,03
1 040,18	1 040,20	— 0,02	A	2	1 040,18	0,00
1 040,00	1 040,03	— 0,03	C	3	1 039,93	— 0,07
1 039,76	1 039,72	0,04	D	3	1 039,74	— 0,02
1 039,54	1 039,54	0,00	B	3	1 039,59	0,05
1 039,42	1 039,48	— 0,06				
1 039,35			A	3	1 039,31	— 0,04
1 039,15	1 039,17	— 0,02	C	4	1 039,07	— 0,08
1 038,90			D	4	1 038,89	— 0,01
1 038,77			B	4	1 038,72	— 0,05
1 038,58	1 038,52	0,06				
1 038,41	1 038,40	0,01	A	4	1 038,43	0,02
1 038,20	1 038,25	— 0,05	C	5	1 038,20	0,00
1 037,97	1 038,01	— 0,04	D	5	1 038,01	0,04
1 037,79	1 037,79	0,00	B	5	1 037,84	0,05
1 037,57	1 037,60	— 0,03	A	5	1 037,54	— 0,03
1 037,35	1 037,38	— 0,03	C	6	1 037,31	— 0,03
1 036,92	1 036,92	0,00	B	6	1 036,96	0,04
1 036,71	1 036,68	0,03	A	6	1 036,64	— 0,07
1 036,40	1 036,39	0,01	C	7	1 036,43	0,03
1 036,06	1 036,05	0,01	B	7	1 036,06	0,00
1 035,72	1 035,72	0,00	A	7	1 035,73	0,01
1 035,50	1 035,55	— 0,05	C	8	1 035,52	0,02
1 035,39			D	8	1 035,33	— 0,06
1 035,08	1 035,08	0,00	B	8	1 035,15	0,07
1 034,74	1 034,76	— 0,02	A	8	1 034,81	0,07
1 034,59	1 034,60	— 0,01	C	9	1 034,60	0,01
1 034,28	1 034,27	0,01	B	9	1 034,23	— 0,05
1 033,91	1 033,86	0,05	A	9	1 033,88	— 0,03
1 033,69	1 033,73	— 0,04	C	10	1 033,67	— 0,02
1 033,28	1 033,25	0,03	B	10	1 033,29	0,01
1 032,94	1 032,94	0,00	A	10	1 032,94	0,00
1 032,72	1 032,72	0,00	C	11	1 032,73	0,01
1 032,58	1 032,50	0,08	D	11	1 032,53	— 0,05
1 032,38	1 032,39	— 0,01	B	11	1 032,35	— 0,03
1 031,97	1 031,96	0,01	A	11	1 031,99	0,02
1 031,72	1 031,79	— 0,07	C	12	1 031,77	0,05
1 031,47			D	12	1 031,58	0,11
1 031,35	1 031,39	— 0,04	B	12	1 031,40	0,05
1 030,99	1 030,95	0,04	A	12	1 031,03	0,04
1 030,82	1 030,82	0,00	C	13	1 030,81	— 0,01
1 030,4	1 030,45	0,02	B	13	1 030,43	— 0,04
1 030,09	1 030,07	0,02	A	13	1 030,06	— 0,03
1 029,86	1 029,85	0,01	C	14	1 029,84	— 0,02
1 029,48	1 029,48	0,00	B	14	1 029,46	— 0,02
1 029,03	1 029,03	0,00	A	14	1 029,08	0,05
1 028,84	1 028,88	— 0,04	C	15	1 018,85	0,01
1 028,84	1 028,52	— 0,04	B	15	1 028,47	— 0,01
1 028,15			*a*	15	1 028,19	0,04
1 028,07	1 028,10	— 0,03	A	15	1 028,09	0,02

σ_S	σ_L	$\sigma_S - \sigma_L$	Série	— m	$\sigma_{calc.}$	σ calc. — σ_S
—	—	—	—	—	—	—
1 027,83	1 027,86	— 0,03	C	16	1 027,85	0,02
1 027,48	1 027,46	0,02	B	16	1 027,48	0,00
1 072,25			*a*	16	1 027,20	— 0,05
1 027,05	1 026,98	0,07	A	16	1 027,09	0,04
1 026,87	1 026,82	0,05	C	17	1 026,85	— 0,02
1 026,51	1 026,50	0,01	B	17	1 026,47	— 0,04
1 026,27			*a*	17	1 026,19	— 0,08
1 026,15	1 026,08	0,07	A	17	1 026,08	— 0,07
1 025,88	1 025,86	0,02	C	18	1 025,83	— 0,05
1 025,70			D	18	1 025,61	— 0,09
1 025,50	1 025,46	0,04	B	18	1 025,46	— 0,04
1 025,20	1 025,18	0,02	*a*	18	1 025,18	— 0,02
1 025,04	1 024,98	0,06	A	18	1 025,05	0,01
1 024,86	1 024,83	0,03	C	19	1 024,80	— 0,06
1 024,41	1 024,44	— 0,03	B	19	1 024,43	0,02
1 024,15			*a*	19	1 024,16	0,01
1 024,07	1 024,05	0,02	A	19	1 024,02	— 0,05
1 023,83	1 023,81	0,02	C	20	1 023,76	— 0,07
1 023,56			D	20	1 023,53	— 0,03
1 023,43	1 023,38	0,05	B	20	1 023,39	— 0,04
1 023,13	1 023,12	0,01	*a*	20	1 023,16	0,04
1 022.96	1 022,90	0.06	A	20	1 022,97	0,01
1 022,75	1 022,71	0,04	C	21	1 022,72	— 0,03
1 022,55			D	21	1 022,48	— 0,07
1 022,39	1 022,33	0,06	B	21	1 022,35	— 0,04
1 022,08			*a*	21	1 022,09	0,01
1 021,95	1 021,92	0,03	A	21	1 021,92	— 0,03
1 021,67	1 021,68	— 0,01	C	22	1 021,66	— 0,01
1 021,45			D	22	1 021,42	— 0,03
1 021,23	1 021,26	— 0,03	B	22	1 021,29	0,06
1 021,10	1 021,12	— 0,02	*a*	22	1 021,03	— 0,06
1 020,80	1 020,81	— 0,01	A	22	1 020,85	0,05
1 020,55	1 020,55	0,00	C	23	1 020,59	0,04
1 020,36			D	23	1 020,35	— 0,01
1 020,22	1 020,20	0,02	B	23	1 020,23	0,01
1 020,06			*a*	23	1 019,97	— 0,09
1 019,79	1 019,77	0,02	A	23	1 019,77	— 0,02
1 019,52	1 019,48	0,04	C	24	1 019,52	0,00
1 019,30			D	24	1 019,27	— 0,03
1 019,16	1 019,07	0,09	B	24	1 019,15	— 0,01
1 019,00	1 018,95	0,05	*a*	24	1 018,90	— 0,10
1 018,66	1 018,63	0,03	A	24	1 018,68	0,02
1 018,37	1 018,35	0,02	C	25	1 018,43	0,06
1 018,15			D	25	1 018,18	0,03
1 018,06	1 018,02	0,04	B	25	1 018,07	0,01
1 017,85	1 017,85	0,00	*a*	25	1 017,82	— 0,03
1 017,78			*b*	25	1 017,84	0,06
1 017,54	1 017,58	— 0,04	A	25	1 017,58	0,04
1 017,29	1 017,31	— 0,02	C	26	1 017,33	0,04
1 017 04			D	26	1 017,08	0,04
1 016,97	1 016,95	0,02	B	26	1 016,97	0,00
1 016,76	1 016,78	— 0,02	*a*	26	1 016,73	— 0,03
1 016,56			*b*	26	1 016,71	0,15
1 016,46	1 016,44	0,02	A	26	1 016,47	0,01

σ_S	σ_L	$\sigma_S - \sigma_L$	Série	$-m$	σ calc.	σ calc. $- \sigma_S$
1 016,21	1 016,17	0,04	C	27	1 016,23	0,02
1 016,00			D	27	1 015,98	0,02
1 015,89	1 015,82	0,07	B	27	1 015,87	— 0,02
1 015,63	1 015,57	0,06	*a*	27	1 015,63	0,00
1 015,53			*b*	27	1 015,57	0,04
1 015,33	1 015,31	0,02	A	27	1 015,34	0,01
1 015,04	1 015,04	0,00	C	28	1 015,12	0,08
1 014,84			D	28	1 014,86	0,02
1 014,74	1 014,75	— 0,01	B	28	1 014,75	0,01
1 014,47	1 014,46	0,01	*a*	28	1 014,51	0,04
1 014,19	1 014,21	— 0,02	A	28	1 014,21	0,02
1 013,95	1 013,94	0,01	C	29	1 014,00	0,05
1 013,72			D	29	1 013,74	0,02
1 013,62	1 013,63	— 0,01	B	29	1 013,63	0,01
1 013,32	1 013,30	0,02	*a*	29	1 013,39	0,07
1 013,18			*b*	29	1 013,26	0,08
1 013,08	1 013,07	0,01	A	29	1 013,06	— 0,02
1 012,83	1 012,78	0,05	C	30	1 012,87	0,04
1 012,59	1 012,60	— 0,01	D	30	1 012,61	0,02
1 012,49	1 012,45	0,04	B	30	1 012,50	0,01
1 012,18	1 012,15	0,03	*a*	30	1 012,26	0,08
1 012,02	1 012,00	0,02	*b*	30	1 012,09	0,07
1 011,92	1 011,90	0,02	A	30	1 011,90	— 0,02
1 011,67	1 011,67	0,00	C	31	1 011,73	0,06
1 011,43	1 011,45	— 0,02	D	31	1 011,47	0,04
1 011,33	1 011,36	— 0,03	B	31	1 011,36	0,03
1 011,03	1 011,04	— 0,01	*a*	31	1 011,12	0,09
1 010,89	1 010,95	— 0,06	*b*	31	1 010,91	0,02
1 010,78	1 010,77	0,01	A	31	1 010,73	— 0,05
1 010,47	1 010,46	0,01	C	32	1 010,58	0,11
1 010,25	1 010,25	0,00	D	32	1 010,33	0,08
1 010,16	1 010,17	— 0,01	B	32	1 010,21	0,05
1 010,00	1 010,05	— 0,05	*a*	32	1 009,96	— 0,04
1 009,74	1 009,74	0,00	*b*	32	1 009,72	— 0,02
1 009,63	1 009,60	0,03	A	32	1 009,55	— 0,08
1 009,39	1 009,38	0,01	C	33	1 009,43	0,04
1 009,15			D	33	1 009,17	0,02
1 009,04	1 009,01	0,03	B	33	1 009,05	0,01
1 008,78	1 008,76	0,02	*a*	33	1 008,80	0,02
1 008,50			*b*	33	1 008,52	0,02
1 008,46	1 008,43	0,03	A	33	1 008,35	— 0,11
1 008,32	1 008,28	0,04	C	34	1 008,27	— 0,05
1 008,04	1 008,08	— 0,04	D	34	1 008,01	— 0,03
1 007,80	1 007,83	— 0,03	B	34	1 007,88	0,08
1 007,56	1 007,58	— 0,02	*a*	34	1 007,63	0,07
1 007,36	1 007,40	— 0,04	*b*	34	1 007,30	— 0,06
1 007,19	1 007,20	— 0,01	A	34	1 007,14	— 0,05
1 007,02	1 007,04	— 0,02	C	35	1 007,10	0,08
1 006,75	1 006,75	0,00	D	35	1 006,85	0,10
1 006,68	1 006,68	0,00	B	35	1 006,70	0,02
1 006,46	1 006,42	0,04	*a*	35	1 006,45	— 0,01
1 006,23	1 006,18	0,05				
1 006,05	1 006,02	0,03	*b*	35	1 006,08	0,03
1 005,87	1 005,88	— 0,01	A	35	1 005,92	0,05

σ_S	σ_L	$\sigma_S - \sigma_L$	Série	— m	$\sigma_{calc.}$	σ calc. — σ_S
—	—	—	—	—	—	—
»	»	— 0,01	C	36	1 005,92	0,05
1 005,65	1 005,64	0,01	D	36	1 005,68	0,03
1 005,48	1 005,47	0,01	B	36	1 005,51	0,03
1 005,21	1 005,22	— 0,01	*a*	36	1 005,26	0,05
1 004,84	1 004,88	— 0,04	*b*	36	1 004,85	0,01
1 004,72	1 004,76	— 0,04	A	36	1 004,69	— 0,03
»	»	— 0,04	C	37	1 004,74	0,02
1 004,50			D	37	1 004,50	0,00
1 004,31	1 004,35	— 0,04	B	37	1 004,32	0,01
1 004,05	1 004,02	0,03	*a*	37	1 004,06	0,01
1 003,69	1 003,68	0,01	*b*	37	1 003,60	— 0,09
1 003,50	1 003,45	0,05	C	38	1 003,55	0,05
»			A	38	1 003,45	— 0,05
1 003,36			D	38	1 003,31	— 0,05
1 003,15	1 003,17	— 0,02	B	38	1 003,12	— 0,03
1 002,86	1 002,84	0,02	*a*	38	1 002,84	— 0,02
1 002,46	1 002,44	0,02	*b*	38	1 002,35	— 0,11
1 002,32	1 002,31	0,01	C	39	1 002,35	0,03
1 002,18	1 002,19	— 0,01	A	38	1 002,19	0,01
1 001,87	1 001,90	— 0,03	B	39	1 001,90	0,03
1 001,61	1 001,65	— 0,04	*a*	39	1 001,62	0,01
1 001,27	1 001,27	0,00	C	40	1 001,15	— 0,12
1 001,08			*b*	39	1 001,09	0,01
1 000,99	1 001,00	— 0,01	D	40	1 000,93	— 0,06
1 000,85	1 000,83	0,02	A	39	1 000,92	0,07
1 000,68	1 000,70	— 0,02	B	40	1 000,68	0,00
1 000,43	1 000,45	— 0,02	*a*	40	1 000,39	— 0,04
1 000,23						
1 000,03	1 000,01	0,02	C	41	999,93	— 0,10
999,80			D	41	999,73	— 0,07
999,75			*b*	40	999,81	0,06
999,64	999,61	0,03	A	40	999,64	0,00
999,44	999,42	0,02	B	41	999,45	0,01
999,14	999,16	— 0,02	*a*	41	999,15	0,01
998,78	998,80	— 0,02	C	42	998,72	— 0,06
998,58	998,60	— 0,02	*b*	41	998,53	— 0,05
998,35	998,39	— 0,04	A	41	998,34	— 0,01
998,22	998,25	— 0,03	B	42	998,22	0,00
997,95	997,96	— 0,01	*a*	42	997,90	— 0,05
997,76	997,77	— 0,01				
997,51	997,53	— 0,02	C	43	997,49	— 0,02
997,26			*b*	42	997,24	— 0,02
997,03	997,02	0,01	A	42	997,03	0,00
»	»	»	B	43	996,97	— 0,06
996,69	996,72	— 0,03	*a*	43	996,65	— 0,04
996,32	996,32	0,00	C	44	996,26	— 0,06
996,20			D	44	996,09	— 0,11
996,05	996,05	0,00	*b*	43	995,94	— 0,11
995,77			A	43	995,71	— 0,06
995,62	995,63	— 0,01	B	44	995,72	0,10
995,38	995,40	— 0,02	*a*	44	995,36	— 0,02
995,16	995,18	— 0,02	C	45	995,02	— 0,14
995,00	995,03	— 0,03	D	45	994,87	— 0,13
994,72	994,72	0,00	*b*	44	994,63	— 0,09

σ_S	σ_L	$\sigma_S - \sigma_L$	Série	— m	σ calc.	σ calc. — σ_S
994,47			B	45	994,46	— 0,01
994,40	994,42	— 0,02	A	44	994,38	— 0,02
994,15	994,20	— 0,05	*a*	45	994,08	— 0,07
993,91	993,86	0,05	C	46	993,78	— 0,13
993,68			D	46	993,65	— 0,03
993,48			*b*	45	993,31	— 0,17
9 3,20	993,17	0,03	B	46	993,19	— 0,01
993,07	993,06	0,01				
992,98	992,95	0,03	A	45	993,03	0,05
992,82	992,78	0,04	*a*	46	992,79	— 0,03
992,65	992,68	— 0,03	C	47	992,53	— 0,12
992,38	992,41	— 0,03	D	47	992,42	0,04
992,04	992,04	0,00	*b*	46	991,98	— 0,06
991,98	991,95	0,03	B	47	991,94	— 0,04
991,72	991,82	— 0,10				
991,64	991,64	0,00	A	46	991,67	0,03
991,37	991,40	— 0,03	*a*	47	991,49	0,12
991,13	991,12	0,01				
990,75	990,75	0,00	*b*	47	990,74	— 0,01
990,60	990,60	0,00	B	48	990,63	0,03
990,22	990,23	— 0,01	A	47	990,29	0,07
989,81	989,85	— 0,04				
989,35	989,42	— 0,07	*b*	48	989,30	— 0,05
»	»	»	B	49	989,33	— 0,02
989,01	989,01	0,00				
988,87	988,87	0,00	A	48	988,90	0,03
988,60	988,61	— 0,01				
988,00	988,08	— 0,08	B	50	988,03	0,03
»	»	»	*b*	49	987,94	— 0,06
987,53	987,49	0,04	A	49	987,50	— 0,03
986,67	986,69	— 0,02	B	51	986,72	0,05
986,63			*b*	50	986,58	— 0,05
986,13	986,11	0,02	A	50	986,09	— 0,04
	985,50					
985,37	985,33	0,04	B	52	985,42	0,05
985,10	985,12	— 0,02	*b*	51	985,21	0,11
	984,73					
	983,77		*b*	52	983,83	
	983,32					
	981,92					

Les raies observées dans le spectre solaire, ont été classées en quatre séries, désignées respectivement par A, B, C, D. La classification nous a été grandement facilitée par le travail de Howard et Shaw (11), qui ont signalé les séries A, B, C ainsi qu'un dédoublement de la série A à partir de J = 37 et de la série B à partir de J = 25. Nous observons ces dédoublements à partir de J = 15 (série A) et J = 25 (série B). La série D, non signalée jusqu'à présent, peut aussi être un dédoublement de la série C.

Une alternance d'intensité est observée seulement dans la série A,

ceci est en accord avec les considérations théoriques de Darling et Weiss (7).

Les résultats de la classification sont indiqués dans la quatrième colonne du tableau. Avec les nombres d'onde, fournis par nos mesures, nous avons calculé par la méthode des moindres carrés les formules suivantes, représentant dans chaque série σ en fonction de m (l'indice affecté à σ caractérise chaque suite et les erreurs sont les erreurs probables).

$$\sigma_A = 1\,041{,}892 \pm 0{,}020 + (8\,474 \pm 33).10^{-4}\,m - (463 \pm 15).10^{-5}\,m^2 + (149 \pm 19).10^{-7}\,m^3$$
$$\sigma_a = 1\,041{,}849 \pm 0{,}025 + (8\,349 \pm 46).10^{-4}\,m - (507 \pm 22).10^{-5}\,m^2 - (8{,}8 \pm 31).10^{-7}\,m^3$$
$$\sigma_B = 1\,042{,}117 \pm 0{,}015 + (8\,258 \pm 25).10^{-4}\,m - (578 \pm 11).10^{-5}\,m^2 - (133 \pm 14).10^{-7}\,m^3$$
$$\sigma_b = 1\,042{,}049 \pm 0{,}034 + (8\,032 \pm 56).10^{-4}\,m - (709 \pm 24)\,10^{-5}\,m^2 - (194 \pm 30).10^{-7}\,m^3$$
$$\sigma_C = 1\,042{,}429 \pm 0{,}029 + (8\,131 \pm 51).10^{-4}\,m - (654 \pm 25)\,10^{-5}\,m^2 - (267 \pm 34)\,10^{-7}\,m^3$$
$$\sigma_D = 1\,042{,}221 \pm 0{,}048 + (8\,068 \pm 88)\,10^{-4}\,m - (712 \pm 42).10^{-5}\,m^2 - (570 \pm 59).10^{-7}\,m$$

Les nombres inscrits dans la sixième colonne du tableau ont été calculés à l'aide de ces formules. Les différences entre les valeurs de σ, observées et calculées, sont en général faibles ; les plus grandes d'entre elles correspondent à des raies larges, par suite de superposition de raies appartenant aux diverses séries.

Les mesures relatives aux branches R ne sont pas rapportées ici. Les séries y sont très convergentes et ne peuvent être séparées complètement par suite de nombreuses superpositions.

Bande à 9 μ. — Entre 9,35 μ et 8,57 μ nous avons mesuré environ 200 raies attribuées à O_3. L'aspect général du spectre est à peu près comparable à celui d'une bande perpendiculaire, d'un modèle « toupie symétrique ». Entre 1 070 K (9,35 μ) et 1 114 K (8,97 μ) nous trouvons six raies larges et intenses, qui peuvent être considérées comme des branches Q ; elles sont situées à 1 075,0, 1 080,3, 1 087,5, 1 094,9, 1 102,2 et 1 111,2 K. Cet aspect caractéristique n'apparaît plus nettement pour $\sigma > 1\,114$ K.

Nos expériences confirment les observations effectuées à petite dispersion par W. K. Wilson et R. M. Badger (26). La structure que nous observons ressemble à celle de la bande à 14 μ, publiée par Adel et Dennison (1), et confirme l'opinion de W. K. Wilson et R. M. Badger ainsi que celle de J. N. Howard et J. H. Shaw d'après lesquelles 9 μ serait une fondamentale.

W. K. Wilson et R. M. Badger situent cette bande à 1 110 K (9 μ). L'aspect général de nos enregistrements permet de supposer que le centre de la bande devrait être déplacé vers les grandes longueurs d'onde ; toutefois la proximité de la bande à 9,6 μ ne permet pas de le situer exactement.

Bande à 4,75 μ. — Entre 2 056 K (4,86 μ) et 2 138 K (4,67 μ), nous avons mesuré 110 raies relatives à O_3. Cette région spectrale contient

des raies de H_2O, mais l'atmosphère particulièrement sèche du Jungfraujoch nous a permis de travailler dans des conditions très favorables ; sept raies seulement, peu intenses, dues à H_2O ont été enregistrées.

Les nombres d'onde des raies, situées du côté des grandes longueurs d'onde par rapport au centre de la bande, sont donnés dans le tableau ci-après, où σ_m désigne les valeurs mesurées et σ_c les valeurs calculées par les formules écrites plus loin. Nous avons classé ces

σ_m	Série	$-m$	σ_c	$\sigma_c - \sigma_m$	σ_m	Série	$-m$	σ_c	$\sigma_c - \sigma_m$
2 110,05	A	1	2 110,28	0,23	2 085,55	B	24	2 085,44	— 0,11
2 109,19	A	2	2 109,32	0,13	2 084,85	A	25	2 084,99	0,14
2 108,32	A	3	2 108,35	0,03	2 084,15	B	25	2 084,24	0,09
2 107,36	A	4	2 107,38	0,02	2 083,49	A	26	2 083,78	0,29
2 107,00	B	4	2 107,94	— 0,06	2 082,87	B	26	2 083,03	0,16
2 106,71	A	5	2 106,40	— 0,31	2 082,37	A	27	2 082,55	0,17
2 105,75	B	5	2 105,93	+ 0,18	2 081,72	B	27	2 081,80	0,08
2 105,47	A	6	2 105,42	— 0,05	2 081,08	A	28	2 081,30	0,22
2 104,92	B	6	2 104,92	0,00	2 080,50	B	28	2 080,55	0,05
2 104,59	A	7	2 104,43	— 0,16	2 079,91	A	29	2 080,04	0,13
2 103,80	B	7	2 103,90	0,10	2 079,27	B	29	2 079,28	0,01
2 103,44	A	8	2 103,44	0,00	2 078,60	A	30	2 078,75	0, 5
2 102,96	B	8	2 102,89	— 0,07	2 077,73	B	30	2 077,99	0,26
2 102,45	A	9	2 102,44	— 0,01	2 077,25	A	31	2 077,45	0,20
2 101,93	B	9	2 101,86	— 0,07	2 076,43	B	31	2 076,68	0,25
2 101,47	A	10	2 101,43	— 0,04	2 076,12	A	32	2 076,12	0,00
2 100,89	B	10	2 100,83	— 0,06	2 075,30	B	32	2 075,36	0,06
2 100,32	A	11	2 100,41	0 09	2 074,95	A	33	2 074,77	— 0,18
2 099,74	B	11	2 100,79	0,05	2 073,75	B	33	2 074,00	0,25
2 099,33	A	12	2 099,39	0,06	2 073,40	A	34	2 073,40	0,00
2 098,73	B	12	2 098,75	0,02	2 072,61	B	34	2 072,63	0,02
2 098,40	A	13	2 098,35	— 0,05	2 072,17	A	35	2 072,00	— 0,17
2 097,94	B	13	2 097,70	— 0,24	2 071,32	B	35	2 071,24	— 0,08
2 097,43	A	14	2 097,31	— 0,12	2 070,60	A	36	2 070 59	— 0,01
2 096,36	A	15	2 096,26	— 0,10	2 069,79	B	36	2 069,82	0,03
2 095,50	B	15	2 095,57	0,07	2 069,37	A	37	2 069,15	— 0,22
2 095,26	A	16	2 095,19	— 0,07	2 068,68	B	37	2 068,38	— 0,30
2 094,50	B	16	2 094,50	0,00	2 067,92	A	38	2 067,68	— 0,24
2 094,00	A	17	2 094,11	0,11	2 067,19	B	38	2 066,91	— 0,28
2 093,35	B	17	2 093,41	0,06	2 066,40	A	39	2 066,19	— 0,21
2 093,03	A	18	2 093,02	— 0,01	2 065,67	B	39	2 065,42	— 0 25
2 092,35	B	18	2 092,31	— 0,04	2 064,83	A	40	2 064,67	— 0,16
2 091,95	A	19	2 091,92	— 0,03	2 064,16	B	40	2 063,90	— 0,26
2 091,20	B	19	2 091,20	0,00	2 063,43	A	41	2 063,13	— 0,30
2 090,85	A	20	2 090,80	— 0.05	2 062,77	B	41	2 062,35	— 0,42
2 090,25	B	20	2 090,07	— 0,18	2 061,75	A	42	2 061,56	— 0,19
2 089,70	A	21	2 089,67	— 0,03	2 060,61	B	42	2 060,77	0,16
2 088,95	B	21	2 088,94	— 0,01	2 059,65	A	43	2 059,96	0,31
2 088,58	A	22	2 088,53	— 0,05	2 058,97	B	43	2 059,17	0,20
2 088,00	B	22	2 087,78	— 0,22	2 058,36	A	44	2 058,34	— 0,02
2 087,43	A	23	2 087,36	— 0,07	2 057,28	B	44	2 057,54	0,26
2 086,52	B	23	2 086,62	0,10	2 056,60	A	45	2 056,68	0,08
2 086,12	A	24	2 086,19	0,07	2 055,65	B	45		

raies en deux séries, A et B. La série A est nettement la plus intense et montre une alternance d'intensité très marquée. C'est d'ailleurs cette alternance qui nous a guidés pour l'attribution des nombres quantiques de rotation ; en adoptant les raisons fondées sur des considérations théoriques (Darling et Weiss (7)) nous avons attribué les nombres pairs aux raies les plus intenses.

Les nombres qui figurent dans le tableau nous ont permis, en appliquant la méthode des moindres carrés, de calculer les formules suivantes (les erreurs indiquées sont les erreurs probables) :

$$\sigma_A = 2\,111{,}243 \pm 0{,}073 + (9\,611 \pm 136).10^{-4}\ m. - (1\,023 \pm 683)\ 10^{-6}\ m^2 + (1\,014 \pm 98).10^{-7}\ m^3$$

$$\sigma_B = 2\,110{,}965 \pm 0{,}142 + (10\,054 \pm 236).10^{-4}\ m. + (354 \pm 1\,101).10^{-6}\ m^2 + (1\,159 \pm 151).10^{-7}\ m^3$$

La cinquième colonne du tableau contient les différences entre les valeurs calculées à partir de ces formules et les valeurs mesurées.

Nous avons observé à 2 071,3 K une raie anormalement intense par rapport aux raies voisines ; jusqu'à présent, elle n'est pas expliquée.

Du côté des courtes longueurs d'onde par rapport au centre de la bande, la forte convergence des raies ne nous a pas permis de les classer en séries.

Bande à 3,59 μ. — Nous avons observé une branche Q à 2 785,0 K. Jusqu'à présent, le centre de cette bande, mesurée à petite dispersion, était signalé à 2 800 K. L'épaisseur réduite employée (environ 5,4 cm.) n'a pas permis de déceler la structure fine des autres branches.

Bande à 3,27 μ. — Les enregistrements révèlent une branche Q à 3 056,1 K ; jusqu'à présent la bande était située à 3 050 K. Une structure fine dans la branche P est observée entre 3 056 K et 3 000 K. Ces raies n'ont pas été classées jusqu'à présent ; elles se superposent à 13 raies, relativement peu intenses, dues à la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère du laboratoire.

On n'a pas reproduit ici les enregistrements obtenus, ni les mesures des nombres d'onde de toutes les raies observées. Les résultats complets seront publiés dans les Mémoires de la Société royale des Sciences de Liège.

CONCLUSION

Il est peut-être utile de rappeler les points essentiels de ce travail, pour en résumer l'intérêt :

1° On a mesuré à une même température, 18° C, l'absorption de l'ozone sur une étendue spectrale allant de 2 300 Å à 10 μ. Le fait important tient à ce que l'ensemble des résultats est homogène, puis-

qu'ils sont tous rapportés photométriquement aux coefficients des bandes de Huggins, déterminés à l'aide de dosages chimiques. Ces dosages donnent aux mesures un caractère absolu et la liaison photométrique des diverses régions assure la cohérence de l'ensemble. Par conséquent l'utilisation des données fournies ici par des chercheurs travaillant dans des domaines différents leur permettra d'obtenir des conclusions cohérentes, indépendantes de la région étudiée.

2° D'autre part, la connaissance des largeurs équivalentes dans les bandes infra-rouges, notamment de la bande à 9.6 μ qui est très absorbante, a son utilité en géophysique, pour préciser dans quelle mesure la couche d'ozone atmosphérique joue le rôle d'écran pour l'énergie de rayonnement qui risquerait d'être dissipée par la terre dans cette région.

3° L'effet de la température sur l'absorption présente une grande importance ; on a repris et étendu les mesures antérieures. La confirmation de résultats acquis dans la région des bandes de Huggins n'est certainement pas superflue, à cause de l'absorption inévitable de l'ozone dans les études de photométrie stellaire ; leur extension aux longueurs d'onde plus courte a son application dans l'interprétation des clichés réalisés à l'aide de V_2, car les épaisseurs réduites d'ozone, aux altitudes atteintes, sont plus faibles qu'au sol et les spectres enregistrés s'étendent beaucoup plus loin dans l'ultra-violet.

Au point de vue théorique, l'effet de température sur les bandes permet d'apporter une contribution à l'étude de la structure de la molécule.

4° Enfin la résolution de bandes infra-rouges et la classification de deux d'entre elles apportent des données utiles dans les recherches théoriques actuellement en cours.

(Travail exécuté dans un laboratoire de l'Institut d'Astrophysique de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Adel et D. M. Dennison. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1946, **14**, 379.
2. Barbier et Chalonge. — *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, 194, 272.
3 Barbier, Chalonge et Vigroux. — *Ann. Astrophys.*, 1942, **5**, 1.
4. Barrell and Sears. — *Phys. Trans. R. Soc. Londres*, 1939, A **238**, 1.
5. Buisson et Fabry. — *J. Phys.*, 1913, **3**, 196.
5 *bis*. F. F. Cleveland and M. J. Klein, — *J. of Chem. Phys.*, 1952, **20**, 337.
6. Colange. — *J. Phys.*, 1927, **8**, 254.
7. B. T. Darling and J. A. Weiss. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1952, **20**, 747.
8. W. H. Eberhardt and W. Shand. — *Journn. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 525.
9. G. Guéron, J. Guéron et Prettre. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **18**, 12.

10. G. Herzberg, dans *The Atmospheres of Earth and Planets*, par G. P. Kuiper, 1949, 346.
11. J. N. Howard and J. H. Shaw. — Scientific Report n° IA, 1951, 5.
11 *bis*. R. H. Hughes. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 717.
12. G. L. Humphrey and R. M. Badger. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1947, **15**, 794.
13. Julliard et Silberschatz. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1928, **37**, 205.
14. Lambrey et Chalonge. — *C. R.*, 1927, **184**, 1165.
15. L. Lefebvre. — *C. R.*, 1934, **199**, 455.
16. L. Lefebvre. — *C. R.*, 1935, **200**, 653.
17. M. Migeotte. — Thèse de doctorat (1945). Mem. Soc. Roy des Sciences de Liège coll. in 4°, 1945 [1], **1**.
18. Ny Tsi Ze et Choong Shin Piaw. — *Chinese Journ. Phys.*, 1933, **1**, 1.
19. E. K Plyler, W. S. Benedict and S. Silvermann. — *J. of Chem. Phys.*, 1952, **20**, 175.
20. K. N. Rao. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1950, **18**, 213.
20 *bis*. W. Shand and R. A. Spurr. — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 179.
21. J. H. Shaw, R. M. Chapman and Howard. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1017.
22. A. Vassy. — Thèse de Doctorat 1941.
23. E. Vassy. — Thèse de Doctorat 1937.
24. Vigroux. — *Ann. Astroph.*, 1942, **5**, 1.
25. J. U. White. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1942, **32**, 285.
26. M. K. Wilson and R. M. Badger. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1948, **16**, 741.
26 *bis*. M. K. Wilson and R. A. Ogg. — *J. of Chem. Phys.*, 1950, **18**, 766.
27 Wulf and Melvin. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 330.

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES GRANDEURS PHYSIQUES ATTACHÉES AUX PARTICULES DE SPIN 1/2 [1]

Par Judith WINOGRADZKI

INTRODUCTION

L'interprétation de l'équation de Dirac et l'étude de ses conséquences ont introduit des grandeurs physiques dont les opérateurs agissent sur la variable de spin [2]. Une synthèse formelle des grandeurs de Dirac, toujours liée, du moins indirectement, à l'équation des ondes, fit apparaître de nouvelles grandeurs physiques dont les opérateurs possèdent la même propriété [3]. Ce travail est une étude des grandeurs physiques, attachées aux particules de spin 1/2, dont les opérateurs n'agissent que sur la variable de spin et sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz orthochrones propres, c'est-à-dire par rapport aux transformations reliant des systèmes de référence indiscernables en absence de champ. Cette étude est basée sur les principes généraux de la Mécanique ondulatoire ; l'équation des ondes ne sera pas utilisée. Portant sur une particule de spin impair, le travail a été grandement facilité par l'emploi de l'algorithme spinoriel.

Si la Mécanique ondulatoire associe à toute observable un opérateur hermitien, une observable ne correspond pas à un opérateur hermitien quelconque. Il semble en effet nécessaire d'admettre [4] — et c'est le postulat fondamental de ce travail — que les densités de

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 10 février 1953 devant la Faculté des Sciences de Paris.

(2) P. Dirac. *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **117**, 610 et 1928, **118**, 351.

(3) L. de Broglie. *C. R. Acad Sc.*, 1932, **194**, 1062.

(4) L. de Broglie. *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1933, **15**, 465.

valeur moyenne des grandeurs physiques sont des tenseurs. La détermination directe, basée sur des considérations de variance, de l'ensemble des opérateurs convenables se heurterait à de grandes difficultés. Or, il est aisé de déduire la forme spinorielle générale des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques (1) de leurs lois de transformation, des lois de transformation de la fonction d'onde caractérisant la particule et des deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire.

Nous déterminerons donc d'abord la forme spinorielle des densités de valeur moyenne. Nous en déduirons leur forme tensorielle et montrerons que l'on peut classer les observables en huit familles dont les éléments ne se distinguent entre eux que par la valeur des paramètres. La détermination de la structure de l'ensemble des opérateurs associés aux observables sera ainsi devenue immédiate. Enfin nous déterminerons comment se transforment ces opérateurs — invariants par rapport aux transformations de Lorentz orthochrones propres — lorsque le système de référence subit une transformation de Lorentz orthochrone impropre.

Naturellement, les grandeurs physiques ne sont pas indépendantes. Leurs formules de structure montrent que l'on peut décomposer toute grandeur physique de rang impair en deux grandeurs physiques du premier rang, toute grandeur physique de rang pair en deux grandeurs physiques de rang nul et en une grandeur physique antisymétrique du second rang quelconques. Les bases de décomposition les plus commodes sont fournies par les ensembles (en nombre infini) de grandeurs physiques dont les opérateurs forment la base d'un certain système de nombres hypercomplexes, tel l'ensemble des cinq grandeurs physiques classiques.

La connaissance de l'expression générale des grandeurs physiques permet l'étude de certaines questions de mesure ainsi que des relations entre grandeurs physiques et entre densités de valeur moyenne. En dehors de l'intérêt que peuvent présenter les propriétés générales des grandeurs physiques, elles permettent de retrouver, comme cas particuliers, des propriétés connues des cinq grandeurs physiques classiques. Or, l'étude d'un cas général est souvent beaucoup plus aisée que l'étude directe d'un cas particulier. Ainsi, la connaissance de la forme spinorielle générale des densités de valeur moyenne permet d'établir, très aisément, deux relations quadratiques entre les

(1) Pour alléger le langage, nous désignerons dorénavant (à moins d'indication particulière) par « grandeur physique » et « observable », sans spécification, celles qui constituent l'objet de ce travail : grandeurs attachées aux particules de spin 1/2 dont les opérateurs n'agissent que sur la variable de spin et sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz orthochrones propres.

densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles : une relation quadri-scalaire et une relation quadri-vectorielle. Les relations de Pauli-Kofink (1) s'en déduisent immédiatement.

Au cours de cette étude, on voit apparaître des grandeurs physiques douées de propriétés particulières.

L'étude de la mesure ainsi que celle des relations entre grandeurs physiques ne singularisent aucune grandeur physique de rang pair. Elles montrent que quatre grandeurs physiques de rang impair, intimement liées deux à deux, jouent un rôle particulier; deux d'entre elles sont les grandeurs physiques du premier rang classiques. L'examen de la structure des opérateurs conduirait d'ailleurs immédiatement au même résultat.

Six grandeurs physiques se détachent de l'ensemble des grandeurs physiques irréductibles par une propriété de variance : la dégénérescence de la loi de transformation. Ce sont les cinq grandeurs physiques classiques et la grandeur physique complémentaire de la grandeur physique du second rang classique.

Enfin, un procédé formel — symétrisation et antisymétrisation par rapport aux paramètres — détermine douze grandeurs physiques, intimement liées deux à deux. Elles comprennent toutes les grandeurs physiques particulières définies précédemment.

Ainsi, il est possible de déterminer l'ensemble des grandeurs physiques, d'étudier certaines de leurs propriétés, de faire apparaître les grandeurs physiques qui avaient été introduites par des considérations, directes ou indirectes, sur l'équation des ondes, en se basant, exclusivement, sur les deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire, le postulat fondamental et les lois de transformation de la fonction d'onde qui caractérisent la particule.

CHAPITRE PREMIER

FORME SPINORIELLE DES DENSITÉS DE VALEUR MOYENNE DES GRANDEURS PHYSIQUES

Déterminons les propriétés générales des spineurs représentant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques, c'est-à-dire les propriétés qui résultent du postulat fondamental (p. 1), des deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire et de la loi de transformation de la fonction d'onde d'une particule de spin 1/2.

(1) W. Pauli. *Ann. Inst. Henri Poincaré*, fasc. II, 1936, **6**, 109.
W. Kofink. *Ann. Phys.*, 1937, **30**, 91 ; 1940, **38**, 421.

§ 1. — Les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques sont des tenseurs [1] de l'Univers de Minkowski. On peut donc les représenter aussi par des spineurs de rang pair ayant un nombre égal d'indices de chacun des deux types spinoriels.

§ 2. — Il résulte des deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire que la densité de valeur moyenne d'une observable quelconque d'une particule de spin 1/2 est de la forme :

$$\sum_{k=1}^{4}\sum_{m=1}^{4}\Psi^*_k\Gamma_{km}\Psi_m,$$

Γ_{km} étant un opérateur hermitien et Ψ_k la fonction d'onde de la particule. Si Γ_{km} est un opérateur n'agissant que sur la variable de spin, l'hermiticité se traduit par :

$$\Gamma_{km} = \Gamma^*_{mk} \tag{1.2.1}$$

et la densité de valeur moyenne de l'observable est réelle.

Les spineurs, associés à des tenseurs réels, présentent une certaine symétrie. Groupons les indices d'un spineur, associé à un tenseur de rang n, en n paires de deux indices, chaque paire étant formée d'indices qui, dans le cas où le tenseur est un produit de vecteurs, appartiennent à un même spineur associé à un vecteur. Les spineurs associés à des tenseurs réels ne sont pas modifiés si l'on intervertit les deux indices dans toutes les paires à la fois. Si l'on convient d'écrire les indices spinoriels par paires (c'est la notation adoptée dans ce travail), la symétrie des spineurs associés à des tenseurs réels se traduira par :

$$s_{\dot{k}_1 m_1 \ldots \dot{k}_n m_n} = s_{m_1 \dot{k}_1 \ldots m_n \dot{k}_n} \tag{1.2.2}$$

d'où :

$$s_{\dot{k}_1 m_1 \ldots \dot{k}_n m_n} = s^*_{\dot{m}_1 k_1 \ldots \dot{m}_n k_n}. \tag{1.2.3}$$

On voit que le spineur associé à un scalaire réel est bien réel, comme il se doit, puisque dans ce cas tenseur et spineur associés sont identiques et que le spineur associé à un vecteur réel est hermitien. La propriété de symétrie (1.2.2) peut être considérée comme une généralisation de l'hermiticité.

§ 3. — Si l'on fait subir au système de référence une transformation de Lorentz propre [2], les quatre composantes de la fonction d'onde Ψ_k

[1] A moins d'indication contraire, le terme « tenseur » sera employé au sens large, englobant tenseurs véritables et pseudo-tenseurs.

[2] Orthochrone. De même dans tout ce qui suit. Les transformations antichrones ne seront pas envisagées dans ce travail.

d'une particule de spin 1/2 se transforment comme quatre combinaisons linéaires des composantes de deux spineurs, les deux spineurs se transformant comme des complexes conjugués. On peut donc poser :

$$\Psi_k = c_{k1}\psi_{\dot{1}} + c_{k2}\psi_{\dot{2}} + c_{k3}\chi^1 + c_{k4}\chi^2 \qquad (k = 1, 2, 3, 4) \tag{1.3.1}$$

ψ et χ étant des spineurs et c_{km} une matrice unitaire constante.

La matrice c_{km} doit être unitaire pour la raison qui suit. Soient Ψ_k et Ψ'_k deux représentations déterminées par les matrices c_{km} et c'_{km}. On a :

$$\Psi_k = \sum_{m=1}^{4} A_{km}\Psi'_m, \tag{1.3.2}$$

où :

$$A = cc'^{-1} \quad \text{(en notation matricielle).} \tag{1.3.2'}$$

Les opérateurs Γ_{km} et Γ'_{km} correspondant, en représentation Ψ_k et en représentation Ψ'_k, à une même observable, sont reliés par l'équation matricielle :

$$\Gamma' = A^{+}\Gamma A. \tag{1.3.3}$$

L'unitarité des matrices c_{km} et c'_{km} est la condition de l'unitarité de la matrice A_{km} et, par conséquent, de l'équivalence des opérateurs Γ_{km} et Γ'_{km}.

Remarquons que pour déterminer les spineurs, associés aux densités de valeur moyenne des grandeurs physiques, nous n'aurons pas à nous servir de l'unitarité de la matrice c_{km}, mais seulement de sa non-singularité.

En vertu de l'équation (1.3.1), chaque terme d'une composante $\Sigma\Sigma\Psi^*_k\Gamma_{km}\Psi_m$ d'un tenseur représentant la densité de valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque attachée à une particule de spin 1/2, contient deux composantes spinorielles : soit deux composantes appartenant au même spineur, les indices étant de types différents (ψ_k et $\psi_{\dot{m}}$, $\chi_{\dot{k}}$ et χ_m) ; soit deux composantes n'appartenant pas au même spineur, les indices étant du même type (ψ_k et χ_m, $\psi_{\dot{k}}$ et $\chi_{\dot{m}}$). Les composantes d'un spineur sont des combinaisons linéaires des composantes du tenseur associé. Chaque terme d'une composante d'un spineur représentant la densité de valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque attachée à une particule de spin 1/2, contient donc aussi deux composantes spinorielles : soit $\psi_{\dot{k}}$ et ψ_m, soit $\chi_{\dot{k}}$ et χ_m, soit ψ_k et ψ_m, soit $\psi_{\dot{k}}$ et $\chi_{\dot{m}}$. Les composantes des tenseurs et des spineurs représentant les densités de valeur moyenne des gran-

deurs physiques attachées aux particules de spin 1/2 et auxquelles correspondent des opérateurs n'agissant que sur la variable de spin, sont donc des combinaisons linéaires, à coefficients constants, des produits $\psi_{\dot{k}}\psi_{\dot{m}}$, $\chi_{\dot{k}}\chi_m$, $\psi_k\chi_m$ et $\psi_{\dot{k}}\chi_{\dot{m}}$.

§ 4. — Comme les opérateurs sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres, les formules de structure des spineurs représentant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques ne peuvent contenir, en dehors des deux spineurs décrivant l'état de la particule, que des spineurs dont les composantes sont invariantes par rapport à ces transformations, c'est-à-dire des spineurs de rang nul — indépendants des coordonnées en vertu des résultats établis au paragraphe précédent — le spineur métrique et des spineurs que ceux-ci permettent de former (ainsi que des spineurs indépendants des coordonnées quelconques, agglomérés de manière à former un des spineurs précédents).

Nous prendrons pour spineur métrique :

$$\varepsilon_{km} = \varepsilon^{km} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

et poserons :

$$a_k = \varepsilon_{\rho k} a^{\rho}.$$

D'où :

$$a^k = \varepsilon^{k\rho} a_{\rho}$$

et :

$$\varepsilon_k{}^m = -\varepsilon^m{}_k = \delta_k^m,$$

δ_k^m étant le symbole de Kronecker.

§ 5. — En résumé, les spineurs représentant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques (« spineurs **s** ») possèdent les quatre propriétés suivantes :

(I) *Rang*. — Ils sont de rang pair, un nombre égal d'indices appartenant à chacun des deux types spinoriels :

$$\mathbf{s} = s_{\dot{k}_1 m_1 \ldots \dot{k}_n m_n}$$

(Propriété banale des spineurs associés à des tenseurs).

(II) *Composition*. — Leurs formules de structure ne contiennent que les deux spineurs décrivant l'état de la particule (ψ et χ), le spineur métrique (ε) et des paramètres numériques :

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}(\psi, \chi, \varepsilon; a, b \ldots).$$

(III) *Structure*. — Leurs composantes sont des combinaisons linéaires, à coefficients constants, de produits de deux composantes des spineurs décrivant l'état de la particule : de deux composantes du même spineur ayant des indices de types différents ($\psi_{\dot{k}}\psi_m$ ou $\chi_{\dot{k}}\chi_m$), de

deux composantes de spineurs différents ayant des indices du même type ($\psi_k \chi_m$ ou $\psi_{\dot{k}} \chi_{\dot{m}}$).

(IV) *Symétrie.* — Ils ne changent pas si l'on intervertit les indices dans toutes les paires, le terme « paires d'indices » étant employé au sens défini au § 2 :

$$s_{k_1 m_1 \ldots \dot{k}_n m_n} = s_{m_1 \dot{k}_1 \ldots m_n \dot{k}_n}$$

(Propriété banale des spineurs associés à des tenseurs réels).

§ 6. — Inversement, les spineurs possédant ces quatre propriétés, représentent des grandeurs qui ont les propriétés générales des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques, c'est-à-dire les propriétés qui résultent du postulat fondamental, des deux principes généraux de la Mécanique ondulatoire et de la loi de tranformation de la fonction d'onde d'une particule de spin 1/2.

En effet, en vertu de la première propriété, on peut associer à ces spineurs des tenseurs de l'Univers de Minkowski.

En vertu de la troisième propriété, les composantes de ces tenseurs sont de la forme :

$$\sum_{k=1} \sum_{m=1}^{4} \Psi_k^* \Gamma_{km} \Psi_m,$$

les Γ_{km} étant des opérateurs n'agissant que sur la variable de spin.

En vertu de la quatrième propriété, les matrices Γ_{km} sont hermitiennes. En effet, il résulte de la quatrième propriété que ces tenseurs sont réels, c'est-à-dire que :

$$\sum_{k=1}^{4} \sum_{m=1}^{4} \Psi_k^* \Gamma_{km} \Psi_m = \sum_{k=1}^{4} \sum_{m=1}^{4} \Psi_k^* \Gamma_{mk}^* \Psi_m,$$

quelle que soit la fonction d'onde Ψ_k, d'où :

$$\Gamma_{km} = \Gamma_{mk}^*.$$

En vertu de la deuxième propriété, les opérateurs Γ_{km} sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres.

Déterminer la forme spinorielle générale des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques, c'est donc construire les spineurs les plus généraux possédant les quatre propriétés énumérées au § 5.

Avant d'établir les formules de structure des spineurs **s** de rang quelconque, je déterminerai directement les spineurs **s** de rang inférieur ou égal à quatre. Ces spineurs sont non seulement les plus simples, mais encore jouent un rôle particulier.

§ **7.** — Le spineur le plus général de rang nul satisfaisant à (II) et (III) est :

$$\sigma = A\psi_k\chi^k + B\psi_{\dot{k}}\chi^{\dot{k}}. \tag{I.7.1}$$

Ce spineur sera réel et sera donc un spineur **s** si :

$$B = A^*. \tag{I.7.2}$$

D'où :

$$\boxed{\mathbf{s}(A, \alpha) = A s(\alpha) = A(e^{i\alpha}\psi_k\chi^k + e^{-i\alpha}\psi_{\dot{k}}\chi^{\dot{k}})} \tag{I.7.3}$$

A et α étant des nombres réels quelconques.

Remarquons que :

$$s(\alpha + \pi) = -s(\alpha). \tag{I.7.4}$$

§ **8.** — Le spineur le plus général du second rang satisfaisant à (I), (II) et (III) est :

$$\sigma_{\dot{k}m} = A\psi_{\dot{k}}\psi_m + B\chi_{\dot{k}}\chi_m. \tag{I.8.1}$$

Ce spineur sera hermitien et sera donc un spineur **s** si :

$$A = A^*, \qquad B = B^*. \tag{I.8.2}$$

D'où :

$$\boxed{\mathbf{s}_{\dot{k}m}(b, \overline{b}) = \overline{b}s_{\dot{k}m}(\beta) = 2(b\psi_{\dot{k}}\psi_m + \overline{b}\chi_{\dot{k}}\chi_m)} \qquad \beta = \frac{b}{\overline{b}} \tag{I.8.3}$$

b et $\overline{b}$ étant des nombres réels quelconques.

§ **9.** — Le spineur le plus général du quatrième rang satisfaisant à (I), (II) et (III) est :

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{\dot{k}m\dot{p}q} = {} & (A\psi_m\chi_q + B\chi_m\psi_q)\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}} + (C\psi_{\dot{k}}\chi_{\dot{p}} + D\chi_{\dot{k}}\psi_{\dot{p}})\varepsilon_{mq} \\ & + (E\psi_r\chi^r + F\psi_{\dot{r}}\chi^{\dot{r}})\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}}\varepsilon_{mq}. \end{aligned} \right. \tag{I.9.1}$$

Ce spineur satisfera à (IV) et sera donc un spineur **s** si :

$$C = A^*, \qquad D = B^*, \qquad F = E^*. \tag{I.9.2}$$

D'où :

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{s}_{\dot{k}m\dot{p}q} = {} & (A\psi_m\chi_q + B\chi_m\psi_q)\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}} + (A^*\psi_{\dot{k}}\chi_{\dot{p}} + B^*\chi_{\dot{k}}\psi_{\dot{p}})\varepsilon_{mq} \\ & + (E\psi_r\chi^r + E^*\psi_{\dot{r}}\chi^{\dot{r}})\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}}\varepsilon_{mq}. \end{aligned} \right. \tag{I.9.3}$$

A, B, E étant des nombres complexes quelconques.

Nous verrons que les spineurs **s** du quatrième rang forment une famille à quatre paramètres réels, et non pas à six, comme on pourrait le croire à première vue.

Antisymétrisons $s_{km\dot{p}q}$ par rapport aux paires d'indices $\dot{k}m$ et $\dot{p}q$. Posons :

(I.9.4) $$\frac{1}{2}(s_{\dot{k}m\dot{p}q} - s_{\dot{p}q\dot{k}m}) = s'_{\dot{k}m\dot{p}q}.$$

On a :

(I.9.5) $$\boxed{\begin{aligned} s'_{\dot{k}m\dot{p}q}(C, \gamma) &= Cs'_{\dot{k}m\dot{p}q}(\gamma) \\ &= -2C[e^{i\gamma}(\psi_m\chi_q + \chi_m\psi_q)\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}} + e^{-i\gamma}(\psi_{\dot{k}}\chi_{\dot{p}} + \chi_{\dot{k}}\psi_{\dot{p}})\varepsilon_{mq}] \end{aligned}}$$

C et γ étant des nombres réels quelconques.

Remarquons que :

(I.9.6) $$\boxed{s'_{\dot{k}m\dot{p}q}\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right) = is'_{\dot{k}q\dot{p}m}(\gamma)}$$

(I.9.7) $$s'_{\dot{k}m\dot{p}q}(\gamma + \pi) = -s'_{\dot{k}m\dot{p}q}(\gamma).$$

Symétrisons $s_{\dot{k}m\dot{p}q}$ par rapport aux paires d'indices $\dot{k}m$ et $\dot{p}q$. Posons :

(I.9.8) $$\frac{1}{2}(s_{\dot{k}m\dot{p}q} + s_{\dot{p}q\dot{k}m}) = s''_{\dot{k}m\dot{p}q}.$$

On a :

(I.9.9) $$s''_{\dot{k}m\dot{p}q}(C, \gamma) = Cs''_{\dot{k}m\dot{p}q}(\gamma) = C(e^{i\gamma}\psi_r\chi^r + e^{-i\gamma}\psi_{\dot{r}}\chi^{\dot{r}})\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}}\varepsilon_{mq}.$$

C et γ étant des nombres réels quelconques.

D'où :

(I.9.10) $$\boxed{s''_{\dot{k}m\dot{p}q}(C, \gamma) = s(C, \gamma)\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}}\varepsilon_{mq}}$$

Les densités de valeur moyenne représentées par des spineurs du quatrième rang, symétriques par rapport aux deux paires d'indices, n'ont donc qu'une seule composante principale. La famille de ces composantes principales est identique à la famille des densités de valeur moyenne représentées par des spineurs de rang nul.

Comme :

$$s_{\dot{k}m\dot{p}q} = s''_{\dot{k}m\dot{p}q} + s'_{\dot{k}m\dot{p}q},$$

les spineurs $s_{\dot{k}m\dot{p}q}$ forment une famille à quatre paramètres réels.

§ **10.** — Ainsi, *les densités de valeur moyenne représentées par des spineurs de rang nul, par des spineurs du second rang, par des spineurs du quatrième rang symétriques ou antisymétriques par rapport aux deux paires d'indices, forment des familles à deux paramètres réels.* L'un des deux paramètres n'est qu'un facteur et dépend des unités choisies.

J'appellerai « paramètres internes » les paramètres α, β et γ indépendants des unités.

Les densités de valeur moyenne représentées par des spineurs de rang six ou huit, antisymétriques par rapport à toutes les paires d'indices, forment également des familles à deux paramètres réels. En effet, les tenseurs, associés aux spineurs **s** de rang six ou huit antisymétriques par rapport à toutes les paires d'indices, sont complémentaires des tenseurs associés aux spineurs **s** de rang deux ou zéro.

§ **11.** — Pour construire un spineur **s** de rang quelconque, on forme d'abord le spineur le plus général satisfaisant à (I), (II) et (III). Soit σ ce spineur. Pour pouvoir écrire aisément les spineurs σ de rang quelconque, introduisons les spineurs :

$$\left.\begin{array}{l} \Delta_{\dot{k}_1 m_1 \dots\dots\dots\dots \dot{k}_{2\nu} m_{2\nu}} \\ \Delta_{\dot{k}_1 m_1 \dots (\dot{k}_\alpha) \dots (\dot{k}_\beta) \dots \dot{k}_{2\nu} m_{2\nu}} \\ \Delta_{\dot{k}_1 m_1 \dots (m_\alpha) \dots (m_\beta) \dots \dot{k}_{2\nu} m_{2\nu}} \end{array}\right\} \quad 1 \leqslant \alpha < \beta \leqslant 2\nu$$

$$\Delta_{\dot{k}_1 m_1 \dots (\dot{k}_\alpha) \dots (m_\beta) \dots \dot{k}_{2\nu+1} m_{2\nu+1}} \left\{ \begin{array}{l} 1 \leqslant \alpha \leqslant 2\nu + 1 \\ 1 \leqslant \beta \leqslant 2\nu + 1 \end{array}\right.$$

Les spineurs **Δ** de rang $2n$ sont des combinaisons linéaires, à coefficients constants quelconques, de tous les produits spinoriels possibles du spineur métrique multiplié n fois par lui-même. Les deux indices entre parenthèses sont des indices de numérotage (et non de variance). Ecrivons explicitement quelques spineurs **Δ** à titre d'exemples :

$$\Delta = \Delta_{(\dot{k})(m)} = A$$

$$\Delta_{(\dot{k}) m (\dot{p}) q} = A \varepsilon_{mq}$$

$$\Delta_{\dot{k}(m)\dot{p}q\dot{r}(s)\dot{n}\nu} = \varepsilon_{q\nu}(A \varepsilon_{\dot{k}\dot{p}} \varepsilon_{\dot{r}\dot{n}} + B \varepsilon_{\dot{k}\dot{r}} \varepsilon_{\dot{p}\dot{n}} + C \varepsilon_{\dot{k}\dot{n}} \varepsilon_{\dot{p}\dot{r}}).$$

Les spineurs **Δ** permettent d'écrire aisément les formules de structure des spineurs σ de rang p quelconque. Deux cas sont à distinguer :

1) $p = 4\nu + 2$:

$$\sigma_{\dot{k}_1 m_1 \dots \dot{k}_{2\nu+1} m_{2\nu+1}} = \sum_{\alpha=1}^{2\nu+1} \sum_{\beta=1}^{2\nu+1} \left(\psi_{\dot{k}_\alpha} \psi_{m_\beta} \Delta_{\dot{k}_1 \dots (\dot{k}_\alpha) \dots (m_\beta) \dots m_{2\nu+1}} + \chi_{\dot{k}_\alpha} \chi_{m_\beta} \overline{\Delta}_{\dot{k}_1 \dots (\dot{k}_\alpha) \dots (m_\beta) \dots m_{2\nu+1}} \right) \tag{I.11.1}$$

Pour $\nu = 0$, cette équation est identique à l'équation (I.8.1).

2) $p = 4\nu$:

$$\sigma_{\dot{k}_1 m_1 \dots \dot{k}_{2\nu} m_{2\nu}} = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{2\nu} \sum_{\beta=1}^{2\nu}}_{\alpha \neq \beta} \left(\psi_{\dot{k}_\alpha} \chi_{\dot{k}_\beta} \Delta_{\dot{k}_1 \dots (\dot{k}_\alpha) \dots (\dot{k}_\beta) \dots m_{2\nu}} + \psi_{m_\alpha} \chi_{m_\beta} \Delta_{\dot{k}_1 \dots (m_\alpha) \dots (m_\beta) \dots m_{2\nu}} \right) + \psi_r \chi^r \Delta_{\dot{k}_1 \dots m_{2\nu}} + \psi_{\dot{r}} \chi^{\dot{r}} \overline{\Delta}_{\dot{k}_1 \dots m_{2\nu}} \tag{I.11.2}$$

Pour $\nu = 0$, cette équation est identique à l'équation (I.7.1) et pour $\nu = 1$, à l'équation (I.9.1).

Un spineur σ est un spineur **s** s'il satisfait à (IV), c'est-à-dire si :

$$\sigma_{\dot{k}_1 m_1 \dots \dot{k}_n m_n} = \sigma_{\dot{m}_1 k_1 \dots \dot{m}_n k_n}$$

ou :

$$\sigma_{\dot{k}_1 m_1 \dots \dot{k}_n m_n} = \sigma^{*}_{\dot{m}_1 k_1 \dots \dot{m}_n k_n} \tag{I.11.3}$$

Les paramètres contenus dans les spineurs σ^{*} sont les complexes conjugués des paramètres contenus dans les spineurs σ. L'équation (I.11.3) est donc équivalente à un système d'équations liant les paramètres contenus dans les spineurs Δ à leurs complexes conjugués. Pour $n = 0$, 1 et 2, l'équation (I.11.3) est équivalente aux systèmes (I.7.2), (I.8.2) et (I.9.2).

Ainsi, les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques d'un rang donné forment une famille à un nombre fini de paramètres numériques.

§ 12. — Il résulte de l'équation (I.11.1) que tout spineur σ de rang $4\nu + 2$ peut être décomposé en spineurs σ du second rang. Il résulte de l'équation (I.11.2) que tout spineur σ de rang 4ν peut être décomposé en spineurs σ du quatrième rang. Or, on peut décomposer tout

spineur σ du second ou du quatrième rang en deux spineurs $\mathbf{s}$ du même rang :

$$\sigma_{km} = s_{km} + i\bar{s}_{km} \tag{I.12.1}$$

$$\sigma_{km\dot{p}\dot{q}} = s_{km\dot{p}\dot{q}} + i\bar{s}_{km\dot{p}\dot{q}}. \tag{I.12.2}$$

On peut donc décomposer tout spineur $\mathbf{s}$ de rang $4\nu + 2$ en spineurs $\mathbf{s}$ du second rang, et tout spineur $\mathbf{s}$ de rang 4ν en spineurs $\mathbf{s}$ du quatrième rang ou, en vertu de l'équation (I.9.10), en spineurs $\mathbf{s}$ du quatrième rang antisymétriques par rapport aux deux paires d'indices et en spineurs $\mathbf{s}$ de rang nul.

CHAPITRE II

FORME TENSORIELLE DES DENSITÉS DE VALEUR MOYENNE DES GRANDEURS PHYSIQUES

§ 1. — Il est aisé de déduire la forme tensorielle des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques de leur forme spinorielle. Mais il n'est même pas nécessaire de connaître les formules de structure des tenseurs représentant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques (« tenseurs $\mathbf{S}$ »), pour pouvoir établir leurs propriétés principales. On déduit aisément ces propriétés de celles des spineurs $\mathbf{s}$.

Les composantes d'un tenseur sont des combinaisons linéaires des composantes du spineur associé. Donc, comme on peut décomposer tout spineur $\mathbf{s}$ de rang $4n + 2$ en spineurs $\mathbf{s}$ du second rang [1], on peut décomposer tout tenseur $\mathbf{S}$ de rang impair en tenseurs $\mathbf{S}$ du premier rang. De même, comme on peut décomposer tout spineur $\mathbf{s}$ de rang $4n$ en spineurs $\mathbf{s}$ du quatrième rang [1], on peut décomposer tout tenseur $\mathbf{S}$ de rang pair en tenseurs $\mathbf{S}$ du second rang. Le tenseur associé à un spineur antisymétrique (ou symétrique), par rapport à deux paires d'indices, est antisymétrique (ou symétrique) par rapport aux deux indices correspondants. Donc, puisque l'on peut décomposer tout spineur $\mathbf{s}$ de rang $4n$ en spineurs $\mathbf{s}$ de rang nul et en spineurs du quatrième rang antisymétriques par rapport aux deux paires d'indices [1], on peut décomposer tout tenseur $\mathbf{S}$ de rang pair en tenseurs $\mathbf{S}$ de rang nul et en tenseurs $\mathbf{S}$ antisymétriques du second rang.

Les tenseurs $\mathbf{S}$ de rang nul, les tenseurs $\mathbf{S}$ du premier rang et les tenseurs $\mathbf{S}$ antisymétriques du second rang forment des familles à deux paramètres réels.

[1] Cf. chap. Ier, § 12.

Pour pouvoir traduire l'équation de symétrie (I.9.6), étudions les relations entre tenseurs antisymétriques du second rang et spineurs associés.

§ 2. — Rappelons d'abord les formules d'association tenseur-spineur. Si l'Univers de Minkowski est repéré par un système de référence dont le tenseur métrique est :

$$g_{km} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \text{(II.2.1)}$$

(tels seront les systèmes de référence utilisés dans tout ce qui suit), les composantes du tenseur A^k, associé au spineur a_{km}, sont (¹) :

$$\boxed{\begin{aligned} A^1 &= \frac{1}{2}(a_{\dot{2}1} + a_{\dot{1}2}) \\ A^2 &= \frac{1}{2i}(a_{2\dot{1}} - a_{\dot{1}2}) \\ A^3 &= \frac{1}{2}(a_{\dot{1}1} - a_{\dot{2}2}) \\ A^4 &= \frac{1}{2}(a_{\dot{1}1} + a_{\dot{2}2}) \end{aligned}} \qquad \text{(II.2.2)}$$

On en déduit l'expression des composantes d'un tenseur de rang n en fonction des composantes du spineur associé de rang $2n$, en supposant que le tenseur de rang n est un produit de tenseurs du premier rang.

Les composantes principales du tenseur antisymétrique A^{km}, associé à un spineur $a_{km\,pq}$ antisymétrique par rapport aux deux paires d'indices, sont :

$$\boxed{\begin{aligned} A^{23} &= \frac{1}{4i}(a_{\dot{2}1\dot{1}1} - a_{\dot{1}2\dot{1}1} - a_{\dot{2}1\dot{2}2} + a_{\dot{1}2\dot{2}2}) & A^{14} &= \frac{1}{4}(a_{\dot{2}1\dot{1}1} + a_{\dot{1}2\dot{1}1} + a_{\dot{2}1\dot{2}2} + a_{\dot{1}2\dot{2}2}) \\ A^{31} &= \frac{1}{4}(-a_{\dot{2}1\dot{1}1} - a_{\dot{1}2\dot{1}1} + a_{\dot{2}1\dot{2}2} + a_{\dot{1}2\dot{2}2}) & A^{24} &= \frac{1}{4i}(a_{\dot{2}1\dot{1}1} - a_{\dot{1}2\dot{1}1} + a_{\dot{2}1\dot{2}2} - a_{\dot{1}2\dot{2}2}) \\ A^{12} &= \frac{1}{2i}a_{\dot{1}2\dot{2}1} & A^{34} &= \frac{1}{2}a_{\dot{1}1\dot{2}2} \end{aligned}} \qquad \text{(II.2.3.)}$$

(¹) B. VAN DER WAERDEN. Spinoranalyse. Göttinger Nachrichten, 1929, 100.

En permutant les indices pointés du spineur $a_{km\dot{p}\dot{q}}$, on transforme le tenseur A^{km} en son dual :

$$\begin{cases} B^{km} = -\frac{i}{2}\,\delta^{kmpq}A_{pq} = \frac{1}{2\sqrt{|g_{\alpha\beta}|}}\,\delta^{kmpq}A_{pq} \\ B_{km} = \frac{i}{2}\,\delta_{kmpq}A^{pq} = \frac{1}{2}\sqrt{|g_{\alpha\beta}|}\,\delta_{kmpq}A^{pq} \end{cases}$$

où $|g_{\alpha\beta}|$ est le déterminant du tenseur métrique et :

$$\delta^{kmpq} = \delta_{kmpq} = \begin{cases} 0 \text{ si deux indices au moins sont égaux ;} \\ 1 \text{ si } kmpq\text{, tous différents, forment une permutation paire ;} \\ -1 \text{ si } kmpq\text{, tous différents, forment une permutation impaire.} \end{cases}$$

Ainsi, A^{km} étant le tenseur associé au spineur $a_{km\dot{p}\dot{q}}$, au spineur :

$$b_{km\dot{p}\dot{q}} = a_{\dot{p}m\,k\dot{q}}$$

est associé le tenseur :

$$B^{km} = -\frac{i}{2}\,\delta^{kmpq}A_{pq}.$$

En permutant les indices non pointés du spineur $a_{km\dot{p}\dot{q}}$, on transforme ce spineur en $a_{k\dot{q}\,\dot{p}m} = -a_{\dot{p}m\,k\dot{q}}$. Les résultats correspondants se déduisent donc immédiatement des précédents.

§ 3. — Il est aisé maintenant de traduire l'équation de symétrie (I.9.6).

Par définition, au spineur $s'_{km\dot{p}\dot{q}}\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right)$ est associé le tenseur $S'_{km}\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right)$. Comme nous venons de le montrer, au spineur $s'_{k\dot{q}\,\dot{p}m}(\gamma)$ est associé le tenseur $-\frac{i}{2}\,\delta_{kmpq}S'^{pq}(\gamma)$. Donc :

$$S'_{km}\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\,\delta_{kmpq}S'^{pq}(\gamma) \tag{II.3.1}$$

Nous verrons au chapitre IV que si l'un de ces deux tenseurs S'_{km} est un tenseur véritable et l'autre un pseudo-tenseur, c'est-à-dire si cette équation est tensorielle, les deux paramètres γ obéissent bien à la même loi de transformation.

De l'équation (II.3.1) il résulte que :

$$S'_{km}(\gamma + \pi) = -S'_{km}(\gamma). \tag{II.3.2}$$

C'est la traduction, d'ailleurs immédiate, de l'équation spinorielle (I.9.7).

§ 4. — Déterminons la forme tensorielle des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles.

Désignons par $S(A, \alpha) = AS(\alpha)$, $S^k(b, \bar{b}) = \bar{b}S^k(\beta)$, $S'^{km}(C, \gamma) = CS'^{km}(\gamma)$ les tenseurs associés aux spineurs $s(A, \alpha)$, $s_{km}(b, \bar{b})$, $s'_{km\dot{p}\dot{q}}(C, \gamma)$. On déduit des formules de structure de ces spineurs moyennant les équations (II.2.2) et (II.2.3) :

$$S(A, \alpha) = Ae^{i\alpha}\psi_k\chi^k + \text{conj.} \tag{II.4.1}$$

$$\begin{aligned} S^1(b, \bar{b}) &= (b\psi_{\dot{1}}\psi_2 - \bar{b}\chi^1\chi^{\dot{2}}) + \text{conj.} \\ S^2(b, \bar{b}) &= i(b\psi_{\dot{1}}\psi_2 - \bar{b}\chi^1\chi^{\dot{2}}) + \text{conj.} \\ S^3(b, \bar{b}) &= b(\psi_{\dot{1}}\psi_1 - \psi_{\dot{2}}\psi_2) + \bar{b}(-\chi^1\chi^{\dot{1}} + \chi^2\chi^{\dot{2}}) \\ S^4(b, \bar{b}) &= b(\psi_{\dot{1}}\psi_1 + \psi_{\dot{2}}\psi_2) + \bar{b}(\chi^1\chi^1 + \chi^2\chi^2) \end{aligned} \tag{II.4.2}$$

$$\begin{aligned} S'^{23}(C, \gamma) &= iCe^{i\gamma}(\psi_1\chi^2 + \psi_2\chi^1) + \text{conj.} \\ S'^{31}(C, \gamma) &= Ce^{i\gamma}(\psi_1\chi^2 - \psi_2\chi^1) + \text{conj.} \\ S'^{12}(C, \gamma) &= iCe^{i\gamma}(\psi_1\chi^1 - \psi_2\chi^2) + \text{conj.} \\ S'^{14}(C, \gamma) &= -Ce^{i\gamma}(\psi_1\chi^2 + \psi_2\chi^1) + \text{conj.} \\ S'^{24}(C, \gamma) &= iCe^{i\gamma}(\psi_1\chi^2 - \psi_2\chi^1) + \text{conj.} \\ S'^{34}(C, \gamma) &= -Ce^{i\gamma}(\psi_1\chi^1 - \psi_2\chi^2) + \text{conj.} \end{aligned} \tag{II.4.3}$$

§ 5. — En vertu des équations spinorielles (I.11.1) et (I.11.2), les équations de décomposition des tenseurs **S** sont linéaires et homogènes par rapport aux tenseurs **S**, et les tenseurs autres que **S** qu'elles contiennent sont indépendants des coordonnées. Comme les opérateurs sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres, les équations de décomposition des tenseurs **S** ne peuvent contenir, en dehors de tenseurs **S**, que des tenseurs dont les composantes sont invariantes par rapport à ces transformations, c'est-à-dire des scalaires, des pseudo-scalaires, le tenseur métrique et des tenseurs que ceux-ci permettent de former (ainsi que des tenseurs indépendants des coordonnées quelconques, agglomérés de manière à former un des tenseurs précédents). Ces conditions déterminent les équations de décomposition.

Convenons de décomposer les tenseurs véritables en tenseurs véritables, les pseudo-tenseurs en pseudo-tenseurs. Désignons par g la racine carrée de la valeur absolue du déterminant du tenseur métrique.

A titre d'exemples, écrivons les équations de décomposition des tenseurs **S** du second, troisième et quatrième rang.

$$\text{(II.5.1)} \qquad \boxed{S_{km} = S'_{km} + S g_{km}}$$

Cette équation est la traduction de l'équation spinorielle (I.9.10), car le tenseur associé au spineur $\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}}\varepsilon_{mq} = \Delta_{km\dot{p}q}$ est $-\frac{1}{2} g_{km}$.

Remarquons la structure des tenseurs représentant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques du second rang. La partie antisymétrique de ces tenseurs est formée de leurs composantes non diagonales, la partie symétrique, des composantes diagonales ; cette partie symétrique est proportionnelle au tenseur métrique, le coefficient de proportionnalité étant la densité de valeur moyenne d'une grandeur physique de rang nul.

$$\text{(II.5.2)} \qquad S_{kmp} = \overset{(1)}{S}_k g_{mp} + \overset{(2)}{S}_m g_{pk} + \overset{(3)}{S}_p g_{km} + g\delta_{kmp\alpha}\overset{(4)}{S}{}^{\alpha}$$

J'ai vérifié que le tenseur S défini par cette équation et les équations (II.4.2) donnant la structure des tenseurs S, est bien le tenseur associé au spineur *s* dont la structure est donnée par l'équation (I.11.1) :

$$\text{(II.5.3)} \qquad \left\{\begin{aligned} S_{kmpq} = {} & \overset{(1)}{S} g_{km}g_{pq} + \overset{(2)}{S} g_{kp}g_{mq} + \overset{(3)}{S} g_{kq}g_{mp} + g\delta_{kmpq}\overset{(4)}{S} \\ & + \overset{(1)}{S}{}'_{km}g_{pq} + \overset{(2)}{S}{}'_{kp}g_{mq} + \overset{(3)}{S}{}'_{kq}g_{mp} \\ & + g_{km}\overset{(4)}{S}{}'_{pq} + g_{kp}\overset{(5)}{S}{}'_{mq} + g_{kq}\overset{(6)}{S}{}'_{mp} \\ & + g\delta_{km\alpha\beta}\overset{(7)}{S}{}'^{\alpha\beta}g_{pq} + g\delta_{kp\alpha\beta}\overset{(8)}{S}{}'^{\alpha\beta}g_{mq} + g\delta_{kq\alpha\beta}\overset{(9)}{S}{}'^{\alpha\beta}g_{mp} \\ & + g_{km}g\delta_{pq\alpha\beta}\overset{(10)}{S}{}'^{\alpha\beta} + g_{kp}g\delta_{mq\alpha\beta}\overset{(11)}{S}{}'^{\alpha\beta} + g_{kq}g\delta_{mp\alpha\beta}\overset{(12)}{S}{}'^{\alpha\beta}. \end{aligned}\right.$$

On ne diminue pas la généralité de cette équation en supprimant les six derniers termes. En effet, en vertu de l'équation de symétrie (II.3.1) :

$$\text{(II.5.4)} \qquad \overset{(1)}{S}{}'_{km} + g\delta_{km\alpha\beta}\overset{(2)}{S}{}'^{\alpha\beta} = \overset{(3)}{S}{}'_{km}.$$

On écrirait aisément l'équation de décomposition des tenseurs **S** de rang donné quelconque.

§ **6.** — Comme $g_{km} = 0$ si $k \neq m$, chaque composante d'un tenseur **S** de rang impair est une somme de composantes de tenseurs **S** du premier rang de même indice, chaque composante d'un tenseur **S** de rang pair est une somme de tenseurs **S** de rang nul ou de compo-

santes de tenseurs **S** antisymétriques du second rang de mêmes indices. Les formules de structure des tenseurs **S** irréductibles montrent qu'une somme de tenseurs **S** est encore un tenseur **S**. Chaque composante d'un tenseur **S** de rang impair est donc égale à une composante d'un tenseur **S** du premier rang, et chaque composante d'un tenseur **S** de rang pair, à un tenseur **S** de rang nul ou à une composante d'un tenseur **S** antisymétrique du second rang.

Les observables sont les composantes orthogonales des grandeurs physiques. Classons les observables en paires et impaires suivant la parité du rang des grandeurs physiques auxquelles elles appartiennent.

Les observables impaires forment quatre familles à deux paramètres réels. Les densités de valeur moyenne des observables impaires sont S_k.

En vertu de l'équation de symétrie (II.3.1), S'_{km} et S'_{pq} appartiennent à la même famille si les quatre indices k, m, p et q sont différents entre eux. *Les observables paires forment donc également quatre familles à deux paramètres réels.* Les densités de valeur moyenne des observables paires sont **S** et S'_{km}, les indices k et m prenant, par exemple, les valeurs 1, 2 et 3.

CHAPITRE III

STRUCTURE DES OPÉRATEURS ASSOCIÉS AUX OBSERVABLES

§ 1. — Nous avons montré que l'on peut classer les observables en huit familles et déterminé la structure de leurs densités de valeur moyenne. La détermination de l'ensemble des opérateurs n'agissant que sur la variable de spin et auxquels correspondent des observables attachées aux particules de spin 1/2 est ainsi devenue immédiate.

Désignons par $\Gamma^{k_1 \cdots k_n}$ l'opérateur associé à l'observable dont la densité de valeur moyenne est $S^{k_1 \cdots k_n}$. L'opérateur $\Gamma^{k_1 \cdots k_n}$ est défini par l'équation :

$$S^{k_1 \cdots k_n} = \Psi^+ \Gamma^{k_1 \cdots k_n} \Psi, \tag{III.1.1}$$

Ψ étant la fonction d'onde de la particule.

Soit R_0 la représentation :

$$\Psi_1 = \psi_1, \qquad \Psi_2 = \psi_2, \qquad \Psi_3 = \chi^1, \qquad \Psi_4 = \chi^2 \tag{III.1.2}$$

c'est-à-dire, avec les notations du chapitre premier, § 3 :

$$c_{km} = \delta_{km}. \tag{III.1.2'}$$

En représentation R_0, les opérateurs associés aux observables impaires s'écrivent :

$$\text{(III.1.3)} \quad \left\{ \begin{aligned} \Gamma^1(b, \bar{b}) &= \begin{bmatrix} 0 & b & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\bar{b} \\ 0 & 0 & -\bar{b} & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma^2(b, \bar{b}) &= \begin{bmatrix} 0 & -ib & 0 & 0 \\ ib & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\bar{b} \\ 0 & 0 & -i\bar{b} & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma^3(b, \bar{b}) &= \begin{bmatrix} b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\bar{b} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{b} \end{bmatrix} \\ \Gamma^4(b, \bar{b}) &= \begin{bmatrix} b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{b} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{b} \end{bmatrix} \end{aligned} \right.$$

b et $\bar{b}$ sont des nombres réels quelconques.

En représentation R_0, les opérateurs associés aux observables paires s'écrivent :

$$\text{(III.1.4)} \qquad \Gamma(A, \alpha) = A \begin{bmatrix} 0 & 0 & e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

A et α sont des nombres réels quelconques.

$$\text{(III.1.5)} \quad \left\{ \begin{aligned} \Gamma^{23}(C, \gamma) &= C \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & ie^{i\gamma} \\ 0 & 0 & ie^{i\gamma} & 0 \\ 0 & -ie^{-i\gamma} & 0 & 0 \\ -ie^{-i\gamma} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma^{31}(C, \gamma) &= C \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & e^{i\gamma} \\ 0 & 0 & -e^{i\gamma} & 0 \\ 0 & -e^{-i\gamma} & 0 & 0 \\ e^{-i\gamma} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma^{12}(C, \gamma) &= C \begin{bmatrix} 0 & 0 & ie^{i\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -ie^{i\gamma} \\ -ie^{-i\gamma} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & ie^{-i\gamma} & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \right.$$

C et γ sont des nombres réels quelconques.

Pour alléger l'écriture, posons :

(III.1.6) $$\Gamma^k(b, \bar{b}) = \bar{b}\Gamma^k\Gamma(\beta)$$

(III.1.7) $$\Gamma(A, \alpha) = AL(\alpha)$$

(III.1.8) $$\Gamma^{km}(C, \gamma) = C\Gamma^{km}(\gamma).$$

§ 2. — Soit $\Gamma^{k_1 \cdots k_n}$ l'opérateur correspondant, dans une représentation Ψ, à une certaine observable. Dans une autre représentation, soit :

(III.2.1) $$\Psi' = A\Psi$$

A étant une matrice unitaire (cf. chap. Ier, § 3), l'opérateur correspondant à la même observable est :

(III.2.2) $$\Gamma'^{k_1 \cdots k_n} = A\Gamma^{k_1 \cdots k_n}A^{-1}.$$

Les familles d'opérateurs satisfont à des équations analogues à celles satisfaites par les familles correspondantes de tenseurs **S** :

(III.2.3) $$\Gamma(\alpha + \pi) = -\Gamma(\alpha)$$

(III.2.4) $$\Gamma^{km}(\gamma + \pi) = -\Gamma^{km}(\gamma)$$

et, en désignant par Γ_{km} l'opérateur associé à l'observable dont la densité de valeur moyenne est S_{km} :

(III.2.5) $$\Gamma_{km}\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\,\delta_{kmpq}\Gamma^{pq}(\gamma) \qquad \text{pour } k \neq m.$$

Tandis que la normalisation des opérateurs associés aux observables paires n'impose aucune condition à leur paramètre interne, la normalisation des opérateurs associés aux observables impaires détermine leur paramètre interne; on obtient $\beta = \pm 1$. L'étude des lois de transformation des grandeurs physiques ainsi que celle des résultats possibles de mesures précises d'observables impaires montrera la signification physique des observables auxquelles correspondent les opérateurs $\Gamma^k(\pm 1)$.

§ 3. — Montrons maintenant comment on peut déterminer les opérateurs, associés aux composantes des grandeurs physiques d'un rang donné, par une méthode directe, c'est-à-dire n'exigeant pas la détermination préalable de la structure des densités de valeur moyenne. Cette méthode est basée sur des considérations de variance.

Soient x^k et x'^k deux systèmes de référence tels que l'on puisse passer de l'un à l'autre par une transformation de Lorentz propre, $S^{k_1 \cdots k_n}$ et $S'^{k_1 \cdots k_n}$, Ψ et Ψ' la densité de valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque et la fonction d'onde de la particule dans ces deux systèmes.

On a :

(III.3.1) $$\Psi' = A\Psi$$

avec, en représentation R_0 :

(III.3.2) $$A = \begin{bmatrix} \alpha_2^{2*} & -\alpha_1^{2*} & 0 & 0 \\ -\alpha_2^{1*} & \alpha_1^{1*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1^1 & \alpha_2^1 \\ 0 & 0 & \alpha_1^2 & \alpha_2^2 \end{bmatrix}$$

α_m^k sont les coefficients de transformation spinoriels liés aux coefficients de transformation tensoriels $a_m^k = \frac{\partial x'^k}{\partial x^m}$ par la relation : (Voir formule (III.3.4)).

Les densités de valeur moyenne sont des tenseurs. Donc :

$$\begin{aligned} S'^{k_1 \dots k_n} &= a_{m_1}^{k_1} \dots a_{m_n}^{k_n} S^{m_1 \dots m_n} \\ &= a_{m_1}^{k_1} \dots a_{m_n}^{k_n} \Psi^+ \Gamma^{m_1 \dots m_n} \Psi \\ &= \Psi^+ (a_{m_1}^{k_1} \dots a_{m_n}^{k_n} \Gamma^{m_1 \dots m_n}) \Psi. \end{aligned}$$

Comme les opérateurs, associés aux observables, sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres, on a :

$$\begin{aligned} S'^{k_1 \dots k_n} &= \Psi'^+ \Gamma^{k_1 \dots k_n} \Psi' \\ &= (A\Psi)^+ \Gamma^{k_1 \dots k_n} (A\Psi) \\ &= \Psi^+ (A^+ \Gamma^{k_1 \dots k_n} A) \Psi. \end{aligned}$$

Donc :

(III.3.3) $$\boxed{a_{m_1}^{k_1} \dots a_{m_n}^{k_n} \Gamma^{m_1 \dots m_n} = A^+ \Gamma^{k_1 \dots k_n} A}$$

Il résulte donc de la variance des densités de valeur moyenne et de celle de la fonction d'onde que les 4^n opérateurs $\Gamma^{k_1 \dots k_n}$ doivent vérifier le système (III.3.3).

On remplace dans ce système les coefficients de transformation tensoriels a_m^k et la matrice A par leurs expressions en fonction des coefficients de transformation spinoriels, et l'on détermine les opérateurs $\Gamma^{k_1 \dots k_n}$ de manière que le système soit vérifié quels que soient les coefficients de transformation spinoriels. C'est extrêmement laborieux, car le système (III.3.3) contient 4^n équations matricielles, donc 4^{n+2} équations algébriques (A titre de vérification, j'ai calculé par cette méthode Γ, Γ^k et Γ^{km} correspondant aux grandeurs physiques antisymétriques, et j'ai bien retrouvé les équations (III.1.4), (III.1.3), (III.1.5) et (III.2.5)).

$$
2a_m^k = \left|\begin{array}{c|c||c|c}
\alpha_1^{1*}\alpha_2^2+\alpha_2^{1*}\alpha_1^2+\text{conj.} & i(\alpha_1^{1*}\alpha_2^2-\alpha_2^{1*}\alpha_1^2)+\text{conj.} & (\alpha_1^{1*}\alpha_1^2-\alpha_2^{1*}\alpha_2^2)+\text{conj.} & -(\alpha_1^{1}\alpha_1^2+\alpha_2^{1}\alpha_2^2)+\text{conj.} \\
\hline
-i(\alpha_1^{1*}\alpha_2^2+\alpha_2^{1*}\alpha_1^2)+\text{conj.} & (\alpha_1^{1*}\alpha_2^2-\alpha_2^{1*}\alpha_1^2)+\text{conj.} & -i(\alpha_1^{1*}\alpha_1^2-\alpha_2^{1*}\alpha_2^2)+\text{conj.} & i(\alpha_1^{1*}\alpha_1^2+\alpha_2^{1*}\alpha_2^2)+\text{conj.} \\
\hline\hline
\alpha_1^{1*}\alpha_2^1-\alpha_1^{2*}\alpha_2^2+\text{conj.} & i(\alpha_1^{1*}\alpha_2^1-\alpha_1^{2*}\alpha_2^2)+\text{conj.} & |\alpha_1^1|^2-|\alpha_2^1|^2-|\alpha_1^2|^2+|\alpha_2^2|^2 & -|\alpha_1^1|^2-|\alpha_2^1|^2+|\alpha_1^2|^2+|\alpha_2^2|^2 \\
\hline
-(\alpha_1^{1*}\alpha_2^1+\alpha_1^{2*}\alpha_2^2)+\text{conj.} & -i(\alpha_1^{1*}\alpha_2^1+\alpha_1^{2*}\alpha_2^2)+\text{conj.} & -|\alpha_1^1|^2+|\alpha_2^1|^2-|\alpha_1^2|^2+|\alpha_2^2|^2 & |\alpha_1^1|^2+|\alpha_2^1|^2+|\alpha_1^2|^2+|\alpha_2^2|^2
\end{array}\right| \qquad \text{(III.3.4)}
$$

CHAPITRE IV

LOIS DE TRANSFORMATION DES GRANDEURS PHYSIQUES

§ 1. — Les opérateurs, associés aux observables qui constituent l'objet de ce travail, sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres. Déterminons comment se transforment ces opérateurs lorsque le système de référence subit une transformation de Lorentz impropre.

Nous avons montré que les opérateurs, associés aux observables dont les densités de valeur moyenne sont de variance tensorielle donnée, forment une famille dont les éléments ne diffèrent que par la valeur des paramètres. La transformation d'un opérateur ne peut donc être qu'une transformation de ses paramètres. Puisque toute observable peut être considérée comme une composante d'une grandeur physique irréductible, il suffit de déterminer les lois de transformation des grandeurs physiques irréductibles. Déduisons ces lois de transformation du postulat que les densités de valeur moyenne sont des tenseurs (postulat fondamental, cf. p. 1), c'est-à-dire des équations :

$$S(A, \alpha; \Psi) = S(A', \alpha'; \Psi'). \tag{IV.1.1}$$

$$\overset{\triangle}{S}(A, \alpha; \Psi) = \Delta \overset{\triangle}{S}(A', \alpha'; \Psi'). \tag{IV.1.2}$$

$$S^k(b, \bar{b}; \Psi) = a^k_p S^p(b', \bar{b}'; \Psi'). \tag{IV.1.3}$$

$$\overset{\triangle}{S}{}^k(b, \bar{b}; \Psi) = \Delta a^k_p \overset{\triangle}{S}{}^p(b', \bar{b}'; \Psi'). \tag{IV.1.4}$$

$$S'^{km}(A, \alpha; \Psi) = a^k_p a^m_q S'^{pq}(A', \alpha'; \Psi'). \tag{IV.1.5}$$

$$\overset{\triangle}{S}{}'^{km}(A, \alpha; \Psi) = \Delta a^k_p a^m_q \overset{\triangle}{S}{}'^{pq}(A', \alpha'; \Psi'). \tag{IV.1.6}$$

S, S^k, S'^{km} étant des tenseurs véritables, $\overset{\triangle}{S}$, $\overset{\triangle}{S}{}^k$, $\overset{\triangle}{S}{}'^{km}$ des pseudo-tenseurs ; a^k_p les coefficients de transformation tensoriels, Δ leur déterminant ; A, α, b, $\bar{b}$ et Ψ paramètres et fonction d'onde dans le premier système de référence ; A', α', b', $\bar{b}'$ et Ψ', paramètres et fonction d'onde dans le deuxième système de référence.

Toute transformation de Lorentz impropre peut être considérée comme le produit d'une transformation de Lorentz impropre quelconque et d'une transformation de Lorentz propre. Les paramètres sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres.

Il suffit donc d'étudier une transformation de Lorentz impropre quelconque, par exemple la réflexion de l'espace :

$$\begin{cases} x^k = -x'^k & \text{pour } k = 1, 2, 3 \\ x^4 = x'^4 \end{cases}$$

Connaissant la loi de tranformation de la fonction d'onde, il est aisé de déterminer les lois de transformation des paramètres en résolvant les systèmes (IV.1.1) à (IV.1.6). Ces lois dépendent évidemment de la paramétrisation adoptée.

A titre d'exemple, déterminons comment se transforment les paramètres d'une grandeur physique dont la densité de valeur moyenne est un scalaire véritable, la paramétrisation étant celle qui conduit à l'équation (I.7.3). On a :

$$S(A, \alpha; \Psi) = A(e^{i\alpha}\psi_\rho\chi^\rho + e^{-i\alpha}\psi_{\dot\rho}\chi^{\dot\rho})$$

$$S(A', \alpha'; \Psi') = A'(e^{i\alpha'}\psi'_\rho\chi'^\rho + e^{-i\alpha'}\psi'_{\dot\rho}\chi'^{\dot\rho}).$$

Si les deux systèmes de référence se déduisent l'un de l'autre par la réflexion de l'espace :

$$\psi_{\dot\rho} = k\chi'^{\rho}$$
$$\chi^{\rho} = k\psi'_{\dot\rho}$$

où $kk^* = 1$.

L'équation (IV.1.1) s'écrit donc :

$$A(e^{i\alpha}\chi'^{\rho}\psi'_{\dot\rho} + e^{-i\alpha}\chi'^{\dot\rho}\psi'_\rho) = A'(e^{i\alpha'}\psi'_\rho\chi'^\rho + e^{-i\alpha'}\psi'_{\dot\rho}\chi'^{\dot\rho}).$$

D'où :

$$Ae^{i\alpha} = A'e^{-i\alpha'}.$$

Toutes les équations d'un même système (IV.1.3) à (IV.1.6) conduisent bien aux mêmes lois de transformation des paramètres.

Choisissons les paramètres de manière que les formes spinorielles des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles soient données par les équations (I.7.3), (I.8.3) et :

$$\text{(IV.1.7)} \quad \tilde{s}'_{km\dot{p}q}(A.\alpha) = 2iA[-e^{i\alpha}(\psi_m\chi_q + \chi_m\psi_q)\varepsilon_{\dot{k}\dot{p}} + e^{-i\alpha}(\psi_{\dot k}\chi_{\dot p} + \chi_{\dot k}\psi_{\dot p})\varepsilon_{mq}]$$

On obtient pour une transformation de Lorentz impropre :

1° si les densités de valeur moyenne sont des tenseurs véritables :

$$\begin{cases} b' = \bar{b} \\ \bar{b}' = b \end{cases} \qquad A'e^{i\alpha'} = Ae^{i\alpha})^*$$

2° si les densités de valeur moyenne sont des pseudo-tenseurs :

$$\begin{cases} b' = -\bar{b} \\ \bar{b}' = -b \end{cases} \qquad A' e^{i\alpha'} = -(A e^{i\alpha})^*$$

Soulignons que $S^k(\beta)$ n'est pas un tenseur. Naturellement, $S^k(\beta)$ se transforme comme un tenseur lorsque le système de référence subit une transformation de Lorentz propre. Mais, alors que $\bar{b}$ n'est pas un invariant, il est possible de considérer A comme invariant. Avec cette convention, adoptée dans ce qui suit, $S(\alpha)$ et $S'^{km}(\alpha)$ sont des tenseurs.

Si l'on prenait pour paramètre interne des grandeurs physiques irréductibles de rang pair :

$$\gamma = \alpha + \frac{\pi}{2},$$

les formes spinorielles des densités de valeur moyenne de ces grandeurs physiques seraient données par les équations :

(IV.1.8) $$\tilde{s}(C, \gamma) = iC(-e^{i\gamma}\psi_k\chi^k + e^{-i\gamma}\bar{\psi}_k\bar{\chi}^k)$$

et (I.9.5).

Les paramètres C, γ d'une grandeur physique irréductible de rang pair dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable se transforment comme les paramètres A, α d'une grandeur physique irréductible de rang pair dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur, et inversement.

§ 2. — Les lois de transformation des grandeurs physiques que nous avons déduites du postulat fondamental conduisent à des conclusions physiquement correctes.

Soient, en effet, deux observateurs dont les systèmes de référence x^k et x'^k ($k = 1, 2, 3, 4$) se déduisent l'un de l'autre par la réflexion de l'espace.

Le premier observateur décrit l'état d'une particule de spin 1/2 par une fonction d'onde Ψ et associe à une observable donnée un opérateur dont les paramètres sont A, α ou $b, \bar{b}$ ou C, γ. Le deuxième observateur décrit le même état de la même particule par une fonction d'onde Ψ′ et associe à la même observable un opérateur dont les paramètres sont A′, α′ ou $b', \bar{b}'$ ou C′, γ′. Les deux opérateurs appartiennent à la même famille déterminée par la variance tensorielle de la densité de valeur moyenne de l'observable.

La probabilité d'obtenir, par une mesure précise de l'observable considérée, une valeur λ sera :

$$P_\lambda(A, \alpha; \Psi) \qquad \text{ou} \qquad P_\lambda^k(b, \bar{b}; \Psi) \qquad \text{ou} \qquad P_\lambda^{km}(C, \gamma; \Psi)$$

pour le premier observateur ;

$$P_\lambda(A', \alpha'; \Psi') \quad \text{ou} \quad P^k_\lambda(b', \bar{b}'; \Psi') \quad \text{ou} \quad P^{km}_\lambda(C', \gamma'; \Psi')$$

pour le deuxième observateur. Les indices supérieurs indiquent la variance tensorielle de la densité de valeur moyenne de l'observable, considérée comme la composante d'une grandeur physique irréductible. On a bien :

$$P_\lambda(A, \alpha; \Psi) = P_{\pm\lambda}(A', \alpha'; \Psi')$$
$$P^k_\lambda(b, \bar{b}; \Psi) = P^k_{\pm\varepsilon_k\lambda}(b', \bar{b}'; \Psi')$$
$$P^{km}_\lambda(C, \gamma; \Psi) = P^{km}_{\pm\varepsilon_k\varepsilon_m\lambda}(C', \gamma'; \Psi')$$

où le signe + correspond au cas où la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable, le signe — au cas où la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur ; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -1$, $\varepsilon_4 = 1$.

Pour les observables dont la mesure précise ne peut conduire qu'à deux valeurs, la démonstration est immédiate.

A titre d'exemple, montrons que les deux observateurs attribuent bien la même probabilité à des valeurs opposées d'une observable dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-scalaire.

Les probabilités que le premier observateur attribue aux valeurs possibles satisfont aux deux équations :

$$P_{+A}(A, \alpha; \Psi) + P_{-A}(A, \alpha; \Psi) = 1,$$
$$AP_{+A}(A, \alpha; \Psi) - AP_{-A}(A, \alpha; \Psi) = \iiint S(A, \alpha; \Psi)d\tau.$$

Les probabilités que le deuxième observateur attribue aux valeurs possibles satisfont aux deux équations :

$$P_{+A}(A', \alpha'; \Psi') + P_{-A}(A', \alpha'; \Psi') = 1,$$
$$AP_{+A}(A', \alpha'; \Psi') - AP_{-A}(A', \alpha'; \Psi') = \iiint S(A', \alpha'; \Psi')d\tau.$$

Comme :

$$S(A, \alpha; \Psi) = -S(A', \alpha'; \Psi')$$

on a bien :

$$P_{\pm A}(A, \alpha; \Psi) = P_{\mp A}(A', \alpha'; \Psi').$$

Pour les observables dont la mesure précise peut conduire à plus de deux valeurs, c'est-à-dire pour les observables qui sont des composantes spatiales de grandeurs physiques du premier rang à paramètre

interne différent de ± 1, la démonstration utilise l'expression des probabilités. En représentation R_0 (cf. chap. III, § 1), on a :

(IV.2.1)

$$
\begin{array}{|l|}
\hline
P^1_{\pm b}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \frac{1}{2}\iiint |\Psi_1 \pm \Psi_2|^2 d\tau \\
P^1_{\pm \bar{b}}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \frac{1}{2}\iiint |\Psi_3 \mp \Psi_4|^2 d\tau \\
\hline
P^2_{\pm b}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \frac{1}{2}\iiint |\Psi_1 \mp i\Psi_2|^2 d\tau \\
P^2_{\pm \bar{b}}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \frac{1}{2}\iiint |\Psi_3 \pm i\Psi_4|^2 d\tau \\
\hline
P^3_{b}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \iiint |\Psi_1|^2 d\tau \\
P^3_{-b}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \iiint |\Psi_2|^2 d\tau \\
P^3_{-\bar{b}}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \iiint |\Psi_3|^2 d\tau \\
P^3_{\bar{b}}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \iiint |\Psi_4|^2 d\tau \\
\hline
P^4_{b}(b, \bar{b}\,; \Psi) = \iiint (|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2) d\tau \\
P^4_{\bar{b}}(b, b\,; \Psi) = \iiint (|\Psi_3|^2 + |\Psi_4|^2) d\tau \\
\hline
\end{array}
$$

(J'ai donné aussi l'expression de P^4 parce qu'elle sera utile ultérieurement.)

Remarquons que la probabilité pour que la mesure précise d'une observable paire fournisse une certaine valeur, dépend du paramètre interne. Cela résulte immédiatement des expressions (II.4.1 et 3) des densités de valeur moyenne des observables paires.

A titre d'exemple, montrons que les deux observateurs attribuent bien la même probabilité à des valeurs opposées de la première composante d'une grandeur physique du premier rang, dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable.

La probabilité pour que le deuxième observateur obtienne la valeur b, en mesurant la première composante d'une grandeur physique du premier rang à laquelle le premier observateur associe des opérateurs de paramètres b, $\bar{b}$, est $P^1_b(b', \bar{b}'\,; \Psi')$. Comme $b = \bar{b}'$, on a :

$$P^1_b(b', \bar{b}'\,; \Psi') = P^1_{\bar{b}'}(b', \bar{b}'\,; \Psi').$$

Considérons le cas $\pm b \neq \bar{b}$, alors :

$$\begin{aligned} P^1_{b'}(b', \bar{b}' ; \Psi') &= \frac{1}{2} \iiint |\Psi'_3 - \Psi'_4|^2 d\tau \\ &= \frac{1}{2} \iiint |\Psi_1 - \Psi_2|^2 d\tau \\ &= P^1_{-b}(b, \bar{b} ; \Psi). \end{aligned}$$

La probabilité pour que le deuxième observateur obtienne la valeur b est donc égale à la probabilité pour que le premier observateur obtienne la valeur $-b$.

On montre de même que :

$$\begin{aligned} P^1_{-b}(b', \bar{b}' ; \Psi') &= P^1_{b}(b, \bar{b} ; \Psi), \\ P^1_{\pm\bar{b}}(b', \bar{b}' ; \Psi') &= P^1_{\mp\bar{b}}(b, \bar{b} ; \Psi). \end{aligned}$$

CHAPITRE V

GRANDEURS PHYSIQUES A LOI DE TRANSFORMATION DÉGÉNÉRÉE

§ **1.** — Les opérateurs, associés aux observables qui constituent l'objet de ce travail, sont invariants par rapport aux transformations de Lorentz propres. Il existe des grandeurs physiques dont les opérateurs sont invariants par rapport à toutes les transformations de Lorentz. Déterminons toutes les grandeurs physiques irréductibles possédant cette propriété.

La paramétrisation qui sera utilisée dans ce paragraphe est celle qui conduit aux équations (I.7.3), (I.8.3) et (IV.1.7) et, par conséquent, aux lois de transformation écrites explicitement au § 1 du chapitre précédent. Ces lois de transformation conduisent immédiatement aux résultats suivants :

Les opérateurs, associés à une grandeur physique irréductible dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable, sont invariants par rapport à toutes les transformations de Lorentz si leur paramètre interne satisfait à l'équation :

(V.1.1) $\alpha = -\alpha$ d'où $\alpha = 0$,

ou :

(V.1.2) $\beta = 1$.

Les opérateurs, associés à une grandeur physique irréductible dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur, sont invariants

par rapport à toutes les transformations de Lorentz si leur paramètre interne satisfait à l'équation :

(V.1.3) $$\alpha = -\alpha + \pi \quad \text{d'où} \quad \alpha = \pi/2,$$

ou :

(V.1.4) $$\beta = -1.$$

Il n'existe donc que six grandeurs physiques irréductibles dont les opérateurs soient invariants par rapport à toutes les transformations de Lorentz. Leurs densités de valeur moyenne sont un scalaire véritable, un pseudo-scalaire, un vecteur véritable, un pseudo-vecteur, un tenseur antisymétrique du second rang véritable et un pseudo-tenseur antisymétrique du second rang. On peut donc identifier les cinq premières de ces grandeurs physiques avec les grandeurs physiques classiques : les deux grandeurs physiques dont les densités de valeur moyenne sont les invariants introduits par M. L. de Broglie, le courant d'Univers, la grandeur physique du premier rang dont les composantes d'espace forment le spin et la grandeur physique antisymétrique qui, dans le cas d'une particule électrisée, se compose des moments magnétique (composantes principales spatiales) et électrique (composantes principales spatio-temporelles) (1). Les opérateurs associés à ces cinq grandeurs physiques classiques possèdent, en effet, la même propriété d'invariance et leurs densités de valeur moyenne, les mêmes caractères tensoriels. Quant à la sixième grandeur physique à loi de transformation dégénérée l'équation (II.3.1) montre que sa densité de valeur moyenne est le pseudo-tenseur complémentaire du tenseur densité de valeur moyenne de la grandeur du second rang classique.

§ 2. — Les six grandeurs physiques à loi de transformation dégénérée satisfont à des conditions de symétrie simples. Il résulte, en effet, des équations (V.1.1) à (V.1.4) que chacune d'elles satisfait à l'une des six équations suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} \Gamma(\alpha) &= \pm\, \Gamma(-\alpha) \\ \Gamma_{km}(\gamma) &= \pm\, \Gamma_{km}(-\gamma) \quad k \neq m \\ \Gamma_k(b, \bar{b}) &= \pm\, \Gamma_k(\bar{b}, b) \end{aligned}}$$

Remarquons que ces équations ne suffisent pas pour définir les grandeurs physiques à loi de transformation dégénérée. Chacune de ces équations est satisfaite par deux grandeurs physiques qui se déduisent l'une de l'autre par multiplication par un pseudo-scalaire constant.

(1) L. de Broglie. *L'électron magnétique*, Hermann, 1934, 225 226.

CHAPITRE VI

SUR LA MESURE DES OBSERVABLES

La connaissance de la structure des opérateurs associés aux observables permet de déduire certains renseignements sur leur mesure de la variance tensorielle de leurs densités de valeur moyenne.

§ 1. **Mesure d'une observable**. — Les résultats possibles de la mesure précise d'une observable sont les valeurs propres, nécessairement réelles, de l'opérateur hermitien associé à cette observable. La mesure précise d'une observable dont l'opérateur n'agit que sur la variable de spin peut fournir au plus quatre valeurs différentes. L'espace étant isotrope, les résultats possibles d'une mesure précise des trois composantes spatiales d'une grandeur physique du premier rang sont les mêmes. Il en est de même pour les trois composantes spatiales d'une grandeur physique antisymétrique de second rang, ainsi que pour ses trois composantes spatio-temporelles.

La mesure précise d'une observable paire peut conduire à deux valeurs ; ces deux valeurs sont opposées. Elles sont les mêmes pour toutes les composantes d'une grandeur physique antisymétrique du second rang. L'opérateur associé à l'observable mesurée étant $\Gamma(A, \alpha)$ ou $\Gamma^{km}(A, \alpha)$ $(k \neq m)$, les résultats possibles de la mesure sont $\pm A$.

La mesure précise d'une observable impaire peut conduire à une, deux ou quatre valeurs opposées deux à deux ; le nombre des valeurs possibles dépend et de la variance tensorielle de la densité de valeur moyenne de l'observable et des paramètres de l'observable. Soient $\Gamma^k(b, \bar{b})$ les quatre opérateurs associés à une grandeur physique du premier rang. La mesure précise de la composante temporelle contravariante peut conduire aux valeurs b et $\bar{b}$, celle des composantes spatiales aux valeurs $\pm b$ et $\pm \bar{b}$. Les quatre valeurs possibles des composantes spatiales se réduisent donc à deux si $\beta = \pm 1$. En vertu de la loi de transformation des paramètres internes (chap. IV, § 1), si $\beta = \pm 1$ dans un système de référence, il a la même valeur dans tous les système de référence.

On peut associer aux quatre opérateurs $\Gamma^k(\beta)$ deux grandeurs physiques : une grandeur physique dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable et une grandeur physique dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur. Les deux grandeurs physiques associées à l'opérateur $\Gamma^k(1)$ sont les seules grandeurs physiques du premier rang dont la composante temporelle n'a qu'une seule valeur possible ; on peut donc identifier celle de ces deux grandeurs physi-

ques dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable avec le courant d'Univers qui a les deux mêmes propriétés. Les deux grandeurs physiques associées à l'opérateur $\Gamma^k(-1)$ sont les seules grandeurs physiques du premier rang dont la composante temporelle a deux valeurs possibles opposées ; on peut donc identifier celle de ces deux grandeurs physiques dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur avec la grandeur physique du premier rang dont les composantes d'espace forment le spin, cette grandeur physique ayant les deux mêmes propriétés. Je l'appellerai, pour abréger et par analogie avec le courant d'Univers, le spin d'Univers.

§ **2. Mesure simultanée de plusieurs observables.** — Deux observables peuvent être mesurées simultanément avec certitude si les opérateurs associés à ces observables commutent, et dans ce cas seulement.

Le tableau suivant résume les résultats concernant la mesure simultanée de deux observables :

TABLEAU

OBSERVABLE	$\Gamma(\alpha)$	$\Gamma^{23}(\alpha)$	$\Gamma^{31}(\alpha)$	$\Gamma^{12}(\alpha)$	$\Gamma^1(\beta)$	$\Gamma^2(\beta)$	$\Gamma^3(\beta)$	$\Gamma^4(\beta)$
$\Gamma(\bar{\alpha})$	//////	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\beta=-1$	$\beta=-1$	$\beta=-1$	$\beta=1$
$\Gamma^{23}(\bar{\alpha})$		//////	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\beta=-1$	$\beta=1$	$\beta=1$	$\beta=1$
$\Gamma^{31}(\bar{\alpha})$			//////	$\alpha-\bar{\alpha}=\frac{\pi}{2}$	$\beta=1$	$\beta=-1$	$\beta=1$	$\beta=1$
$\Gamma^{12}(\bar{\alpha})$				//////	$\beta=1$	$\beta=1$	$\beta=-1$	$\beta=1$
$\Gamma^1(\bar{\beta})$						+++++	+++++	
$\Gamma^2(\bar{\beta})$							+++++	
$\Gamma^3(\bar{\beta})$								
$\Gamma^4(\bar{\beta})$								

(case blanche)	*les deux observables peuvent être mesurées simultanément*
+++++	*les deux observables ne peuvent pas être mesurées simultanément*
//////	*les deux observables ne peuvent pas être mesurées simultanément à moins d'être identiques.*
équ.	*les deux observables ne peuvent être mesurées simultanément que dans le cas indiqué.*

Ainsi, et l'étude des résultats possibles de la mesure d'une observable et l'étude de la possibilité d'une mesure simultanée de deux observables font apparaître quatre grandeurs physiques, et quatre

grandeurs physiques seulement, se différenciant de l'ensemble des autres grandeurs physiques du même rang : le courant d'Univers et la grandeur physique qui se confond avec lui dans un système de référence donné mais dont la densité de valeur moyenne est un pseudo-tenseur, le spin d'Univers et la grandeur physique qui se confond avec lui dans un système de référence donné mais dont la densité de valeur moyenne est un tenseur véritable.

La connaissance des couples d'observables simultanément mesurables renseigne sur la possibilité de mesurer simultanément plus de deux observables.

En particulier, il n'est pas possible de mesurer simultanément plus de deux observables paires. Tandis qu'il est impossible de mesurer simultanément la même composante de deux grandeurs physiques de même rang pair, on peut mesurer simultanément la même composante de toutes les grandeurs physiques de même rang impair. L'expression des probabilités (chap. IV, § 2) montre que la mesure précise de l'une d'entre elles, à paramètre interne différent de ± 1, détermine toutes les autres.

CHAPITRE VII

RELATIONS ENTRE GRANDEURS PHYSIQUES

§ 1. — Il résulte de la structure des opérateurs associés aux observables que l'on peut décomposer toute grandeur physique irréductible en deux grandeurs physiques de même rang et de même symétrie quelconques.

Considérons les grandeurs physiques irréductibles de rang pair. Soient :

$$\Gamma(A, \alpha), \qquad \Gamma(A_1, \alpha_1), \qquad \Gamma(A_2, \alpha_2)$$

et :

$$\Gamma'_{km}(A, \alpha), \qquad \Gamma'_{km}(A_1, \alpha_1), \qquad \Gamma'_{km}(A_2, \alpha_2)$$

les opérateurs associés à trois grandeurs physiques de rang nul et à trois grandeurs physiques antisymétriques du second rang. Il résulte des équations (III.1.4), (III.1.5) et (III.2.5) que :

$$\Gamma(A, \alpha) = k_1\Gamma(A_1, \alpha_1) + k_2\Gamma(A_2, \alpha_2), \tag{VII.1.1}$$

$$\Gamma'_{km}(A, \alpha) = k_1\Gamma'_{km}(A_1, \alpha_1) + k_2\Gamma'_{km}(A_2, \alpha_2), \tag{VII.1.2}$$

les paramètres de décomposition k_1, k_2 étant réels et liés aux paramètres de structure des trois grandeurs physiques par l'équation :

$$Ae^{i\alpha} = k_1A_1e^{i\alpha_1} + k_2A_2e^{i\alpha_2}. \tag{VII.1.3}$$

Si les densités de valeur moyenne des trois grandeurs physiques sont toutes des tenseurs véritables ou toutes des pseudo-tenseurs, les paramètres de décomposition k_1, k_2 sont invariants par rapport à toutes les transformations de Lorentz. En effet, lorsque le système de référence subit une transformation de Lorentz impropre, les paramètres $Ae^{i\alpha}$, $A_1e^{i\alpha_1}$, $A_2e^{i\alpha_2}$ se transforment en $\varepsilon Ae^{-i\alpha}$, $\varepsilon A_1e^{-i\alpha_1}$, $\varepsilon A_2e^{-i\alpha_2}$, où $\varepsilon = \pm 1$. Dans les deux cas possibles, l'équation (VII.1.3) se transforme donc en une équation équivalente.

Les résultats possibles d'une mesure précise d'une observable :

$$\begin{array}{lcl} \Gamma(A, \alpha) & \text{ou} & \Gamma'_{km}(A, \alpha), \\ \Gamma(A_1, \alpha_1) & \text{ou} & \Gamma'_{km}(A_1, \alpha_1), \\ \Gamma(A_2, \alpha_2) & \text{ou} & \Gamma'_{km}(A_2, \alpha_2) \end{array}$$

sont respectivemnt $\pm A$, $\pm A_1$, $\pm A_2$. Or, d'après l'équation (VII.1.3), comme $\alpha_1 - \alpha_2 \neq k\pi$, on a :

$$| A | \neq | k_1A_1 \pm k_2A_2 | .$$

Ceci n'est pas contradictoire car, comme on l'a montré au chapitre VI, il n'est pas possible de mesurer simultanément des observables paires dont les densités de valeur moyenne sont de même variance tensorielle.

Deux grandeurs physiques de rang nul sont non seulement suffisantes mais encore nécessaires pour former une base de décomposition pour les grandeurs physiques de ce rang Par contre, une seule grandeur physique antisymétrique du second rang fournit une base de décomposition pour les grandeurs physiques de même rang et de même symétrie. Autrement dit, on peut représenter toutes les grandeurs physiques antisymétriques du second rang comme des fonctions de l'une quelconque d'entre elles. En effet, en vertu de la symétrie que présente la famille de ces grandeurs physiques (équation (III.2.5)), l'équation de décomposition (VII.1.2) peut s'écrire :

$$\text{(VII.1.2}') \quad \Gamma'_{km}(A, \alpha) = K_1\Gamma'_{km}(A_1, \alpha_1) + K_2 . \frac{1}{2}\,\delta_{km\,pq}\Gamma'^{pq}(A_1, \alpha_1).$$

Les paramètres de décomposition K_1, K_2 sont réels et liés aux paramètres de structure des deux grandeurs physiques par l'équation :

$$\text{(VII.1.3}') \qquad Ae^{i\alpha} = (K_1 + iK_2)A_1e^{i\alpha_1}.$$

§ 2. — Considérons maintenant les grandeurs physiques irréductibles de rang impair. Soient :

$$\Gamma^k(b, \overline{b}), \qquad \Gamma^k(b_1, \overline{b}_1), \qquad \Gamma^k(b_2, \overline{b}_2)$$

les opérateurs associés à trois grandeurs physiques du premier rang. Il résulte des équations (III, 1.3) que :

(VII.2.1) $$\Gamma^k(b, \bar{b}) = k_1\Gamma^k(b_1, \bar{b}_1) + k_2\Gamma^k(b_2, \bar{b}_2),$$

les paramètres de décomposition k_1, k_2 étant liés aux paramètres de structure des grandeurs physiques par les équations :

(VII.2.2) $$\begin{cases} b = k_1 b_1 + k_2 b_2 \\ \bar{b} = k_1 \bar{b}_1 + k_2 \bar{b}_2. \end{cases}$$

Si les densités de valeur moyenne des trois grandeurs physiques sont toutes des tenseurs véritables ou toutes des pseudo-tenseurs, les paramètres de décomposition k_1, k_2 sont invariants par rapport à toutes les transformations de Lorentz. En effet, lorsque le système de référence subit une transformation de Lorentz impropre, les paramètres b, b_1, b_2 et $\bar{b}$, $\bar{b}_1$, $\bar{b}_2$ se transforment en $\varepsilon\bar{b}$, $\varepsilon\bar{b}_1$, $\varepsilon\bar{b}_2$ et εb, εb_1, εb_2, où $\varepsilon = \pm 1$. Dans les deux cas possibles, le système (VII.2.2) se transforme donc en un système équivalent.

Comme on l'a montré au chapitre VI, il est possible de mesurer simultanément des observables impaires dont les densités de valeur moyenne sont de même variance tensorielle. Soient B, B_1, B_2 les résultats d'une mesure simultanée des trois observables $\Gamma^k(b, \bar{b})$, $\Gamma^k(b_1, \bar{b}_1)$, $\Gamma^k(b_2, \bar{b}_2)$. D'après l'équation (VII.2.1), on doit avoir :

(VII.2.1′) $$B = k_1 B_1 + k_2 B_2.$$

En effet, le paramètre interne de l'une des trois observables au moins est différent de ± 1. La mesure précise d'une observable impaire à paramètre interne différent de ± 1 détermine l'ensemble des observables dont les densités de valeur moyenne sont de même variance tensorielle (cf. chap. VI, § 2). Les résultats B, B_1, B_2 d'une mesure simultanée sont égaux soit à εb, εb_1, εb_2, soit à $\varepsilon\bar{b}$, $\varepsilon\bar{b}_1$, $\varepsilon\bar{b}_2$, où $\varepsilon = \pm 1$. Dans les quatre cas possibles, l'équation (VII.2.1′) est donc bien vérifiée en vertu de (VII.2.2).

§ 3. — Une grandeur physique de rang pair peut être décomposée en grandeurs physiques de rang nul et en grandeurs physiques antisymétriques du second rang (chap. II, § 1). Une grandeur physique de rang nul peut être décomposée en deux grandeurs physiques de rang nul quelconques. Une grandeur physique antisymétrique du second rang peut s'exprimer en fonction d'une autre grandeur physique antisymétrique du second rang quelconque. On peut donc décomposer toute grandeur physique de rang pair en deux grandeurs physiques de rang nul et en une grandeur physique antisymétrique du second rang quelconques.

La forme des équations de décomposition est la plus simple si les trois grandeurs physiques servant de base sont choisies de manière telle que les équations reliant les paramètres de décomposition des grandeurs physiques irréductibles à décomposer à leurs paramètres de structure soient les mêmes, que les grandeurs physiques à décomposer soient de rang 0 ou de rang 2. Les unités de mesure des trois grandeurs physiques de base étant convenablement choisies, ces deux équations sont identiques si les paramètres internes des deux grandeurs physiques de rang nul diffèrent de $\pi/2$ et si le paramètre interne de la troisième grandeur physique de base est égal à celui de l'une des deux premières. Nous verrons au chapitre suivant que trois telles grandeurs physiques appartiennent à un même « jeu complet » et forment l'ensemble de ses grandeurs physiques de rang pair.

§ 4. — Une grandeur physique de rang impair peut être décomposée en grandeurs physiques du premier rang (chap. II, § 1). Une grandeur physique du premier rang peut être décomposée en deux grandeurs physiques du premier rang quelconques. On peut donc décomposer toute grandeur physique de rang impair en deux grandeurs physiques du premier rang quelconques.

La forme des équations de décomposition des grandeurs physiques du premier rang — et, par conséquent, des grandeurs physiques de rang impair quelconque — est la plus simple si les paramètres internes des deux grandeurs physiques servant de base à la décomposition sont 1 et — 1. Nous verrons au chapitre suivant que deux telles grandeurs physiques forment l'ensemble des grandeurs physiques de rang impair des « jeux complets ».

§ 5. — La somme de deux grandeurs physiques, dont les densités de valeur moyenne sont de même variance tensorielle, est une grandeur physique. En effet, les relations linéaires entre grandeurs physiques et entre densités de valeur moyenne sont identiques, et la somme de deux tenseurs S est un tenseur S.

Le produit tensoriel de deux grandeurs physiques irréductibles, à l'exception du produit d'une grandeur physique de rang nul par elle-même, n'est pas une grandeur physique, ni même un ensemble d'observables. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre VI, il n'existe pas de couples de grandeurs physiques irréductibles, à l'exception des couples de deux grandeurs physiques de rang nul identiques, tels que tous les opérateurs associés à l'une des deux grandeurs physiques commutent avec tous les opérateurs associés à l'autre. Or, le produit de deux opérateurs hermitiens n'est hermitien que si les deux opérateurs commutent.

CHAPITRE VIII

GRANDEURS PHYSIQUES ET NOMBRES HYPERCOMPLEXES

§ 1. — On peut décomposer toutes les grandeurs physiques en deux grandeurs physiques de rang nul, deux grandeurs physiques du premier rang et une grandeur physique antisymétrique du second rang quelconques (chap. VII, § 3-4).

Il est possible d'assortir cinq telles grandeurs physiques de manière que les 16 opérateurs associés forment, à des coefficients près, la base d'un système de nombres hypercomplexes, soit :

$$(S)\left\{\begin{array}{llllll} 1 & & & & & \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & & \\ ia_2a_3 & ia_3a_1 & ia_1a_2 & ia_1a_4 & ia_2a_4 & ia_3a_4 \\ ia_2a_3a_4 & ia_3a_1a_4 & ia_1a_2a_4 & ia_1a_2a_3 & & \\ a_1a_2a_3a_4 & & & & & \end{array}\right.$$

où : $\frac{1}{2}(a_ka_m + a_ma_k) = \delta_{km}$.

Un choix convenable des unités de mesure normalise les opérateurs associés aux observables paires. Il n'en est pas de même pour les opérateurs associés aux observables impaires. Les seules grandeurs physiques du premier rang dont les opérateurs associés peuvent être normalisés par un choix convenable des unités de mesure sont celles dont le paramètre interne est égal à 1 ou à — 1. Tous les systèmes (S) contiennent donc les opérateurs $\Gamma^k(1)$ et $\Gamma^k(-1)$ et ne se distinguent entre eux que par les opérateurs associés aux grandeurs physiques de rang pair.

Formons un système tel que (S) dont les trois premiers générateurs sont :

$$a_1 = \Gamma^1(1), \qquad a_2 = \Gamma^2(1), \qquad a_3 = \Gamma^3(1).$$

En représentation R_0 (définie chap. III, § 1), la matrice la plus générale anticommutant avec a_1, a_2, a_3 et normée est :

$$a'_4 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \\ b^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b^{-1} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Les formules de structure des opérateurs associés aux observables montrent que, quel que soit b, a'_4 n'est pas un opérateur correspondant à une composante d'une grandeur physique du premier rang ou

d'une grandeur physique antisymétrique du second rang. Une grandeur physique de rang nul correspond à l'opérateur a'_4 si $|b| = 1$.

Tous les éléments des systèmes cherchés devant être des opérateurs associés à des observables, le quatrième générateur ne peut donc être que l'opérateur associé à une grandeur physique de rang nul. Cette grandeur physique est quelconque. Les systèmes (S) cherchés sont donc, quelle que soit la représentation :

$$\left.\begin{array}{llll} 1 = \Gamma^4(1) & & & \\ a_1 = \Gamma^1(1) & a_2 = \Gamma^2(1) & a_3 = \Gamma^3(1) & a_4 = \Gamma(\alpha) \\ ia_2a_3 = \Gamma^1(-1) & ia_3a_1 = \Gamma^2(-1) & ia_1a_2 = \Gamma^3(-1) & \\ ia_1a_4 = \Gamma_{14}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & ia_2a_4 = \Gamma_{24}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & ia_3a_4 = \Gamma_{34}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & \\ ia_2a_3a_4 = \Gamma_{23}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & ia_3a_1a_4 = \Gamma_{31}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & ia_1a_2a_4 = \Gamma_{12}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & ia_1a_2a_3 = \Gamma^4(-1) \\ a_1a_2a_3a_4 = \Gamma\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) & & & \end{array}\right\}$$

J'appellerai « jeu complet » tout ensemble de cinq grandeurs physiques auxquelles correspondent, à des coefficients près, les opérateurs :

$$\Gamma^k(1), \qquad \Gamma^k(-1); \qquad \Gamma(\alpha), \qquad \Gamma\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right); \qquad \Gamma^{ikm}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right).$$

Les lois de transformation des paramètres montrent que cette définition est indépendante du système de référence, c'est-à-dire que cinq grandeurs physiques formant un jeu complet dans un système de référence forment un jeu complet dans tous les systèmes de référence.

Les deux grandeurs physiques dont les densités de valeur moyenne sont les invariants de M. L. de Broglie, le courant d'Univers, le spin d'Univers et la grandeur physique qui, dans le cas d'une particule électrisée, se composent des moments magnétique et électrique, forment un jeu complet ($\alpha = 0$) (1).

§ 2. — Déterminons maintenant les ensembles de cinq grandeurs physiques auxquelles les opérateurs ci-dessus correspondent exactement, et non seulement à des coefficients près.

Les deux grandeurs physiques du premier rang doivent être à loi de transformation dégénérée. Ce sont donc le courant d'Univers et le spin d'Univers.

Les lois de transformation des paramètres montrent que trois grandeurs physiques de rang pair, appartenant à un tel ensemble dans un système de référence donné, appartiennent à un tel ensemble dans tous les systèmes de référence, si les densités de valeur moyenne des deux grandeurs physiques de rangs et de paramètres internes diffé-

(1) L. de Broglie *Comptes rendus*, 1932, **194**, 1062.

rents sont tous les deux des tenseurs véritables et la densité de valeur moyenne de la seconde grandeur physique de rang nul un pseudo-tenseur ; ou inversement. Tel est, en particulier, le cas des deux ensembles de deux grandeurs physiques de rang nul et d'une grandeur physique du second rang que l'on peut former avec des grandeurs physiques à loi de transformation dégénérée.

§ 3. — Remarquons que les observables paires simultanément mesurables sont des composantes de grandeurs physiques appartenant à un même jeu complet (chap. VI, § 2), et que ce sont les jeux complets qui forment les bases les plus commodes pour la décomposition des grandeurs physiques de rang quelconque (chap. VII, § 3, 4).

CHAPITRE IX

RELATIONS ENTRE LES DENSITÉS DE VALEUR MOYENNE DES GRANDEURS PHYSIQUES IRRÉDUCTIBLES

§ 1. — Les relations linéaires entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques sont identiques aux relations entre les grandeurs physiques elles-mêmes.

En approximation non relativiste, les densités de valeur moyenne des composantes spatiales des grandeurs physiques du premier rang, les composantes principales spatiales ou spatio-temporelles des grandeurs physiques antisymétriques du second rang sont des tri-vecteurs. Les tri-vecteurs des deux derniers types forment le même ensemble, en vertu de la symétrie de la famille des grandeurs physiques antisymétriques du second rang. Il résulte des relations entre grandeurs physiques du premier rang et entre grandeurs physiques antisymétriques du second rang que, en chaque point de l'espace à trois dimensions, les densités de valeur moyenne tri-vectorielles provenant de grandeurs physiques quadri-dimensionnelles du premier rang sont dans un même plan et, de même, celles provenant de grandeurs physiques quadri-dimensionnelles du second rang. Ces deux plans sont perpendiculaires. Comme la somme de deux tenseurs **S** est un tenseur **S**, une densité de valeur moyenne trivectorielle correspond à chaque direction dans ces plans.

§ 2. — Déterminons les relations quadratiques entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles.

Les formules de structure des tenseurs **S** donnent l'expression de tenseurs en fonction de spineurs et ne peuvent donc pas être écrites avec des indices indéterminés, à moins d'introduire des êtres mathé-

matiques à un indice tensoriel et deux indices spinoriels. Les formules de structure ainsi obtenues seraient moins simples que les formules de structure des spineurs **s**. Je commencerai donc par établir les relations entre spineurs **s**. Les relations entre tenseurs **S** s'en déduisent aisément.

Comme les spineurs **s** sont homogènes et tous du même degré par rapport aux deux spineurs décrivant l'état de la particule, les relations cherchées seront homogènes par rapport aux spineurs **s**.

§ 3. — Formons tous les produits invariants de deux spineurs **s** associés à des grandeurs physiques irréductibles. En posant $\psi_k\chi^k = \Phi$, on obtient :

$$\begin{aligned}
s(\alpha_1)s(\alpha_2) &= e^{i(\alpha_1+\alpha_2)}\Phi^2 + e^{-i(\alpha_1+\alpha_2)}\Phi^{*2} + 2\cos(\alpha_1-\alpha_2)\Phi\Phi^* \\
s_{km}(\beta_1)s^{km}(\beta_2) &= 4(\beta_1+\beta_2)\Phi\Phi^* \\
s'_{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_1)s'^{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_2) &= -16[e^{i(\gamma_1+\gamma_2)}\Phi^2 + e^{-i(\gamma_1+\gamma_2)}\Phi^{*2}] \\
s'_{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_1)s'^{\dot{p}m\,k\dot{q}}(\gamma_2) &= 16[e^{i(\gamma_1+\gamma_2)}\Phi^2 - e^{-i(\gamma_1+\gamma_2)}\Phi^{*2}].
\end{aligned}$$

Dans la combinaison linéaire de ces quatre produits invariants, il est possible d'annuler simultanément les coefficients de Φ^2, Φ^{*2} et $\Phi\Phi^*$; et ceci d'une seule manière. On obtient ainsi :

$$\boxed{\begin{aligned}
&4s(\alpha_1)s(\alpha_2) - \frac{2\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{\beta_1+\beta_2}s_{km}(\beta_1)s^{km}(\beta_2) \\
&+\frac{1}{4}\cos[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]s'_{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_1)s'^{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_2) \\
&+\frac{i}{4}\sin[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]s'_{km\dot{p}\dot{q}}(\gamma_1)s'^{k\dot{q}\dot{p}m}(\gamma_2)=0
\end{aligned}} \qquad \text{(IX.3.2)}$$

Les tenseurs densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles satisfont donc à l'équation :

$$\boxed{\begin{aligned}
&4S(\alpha_1)S(\alpha_2) + \frac{4\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{b_1\bar{b}_2+\bar{b}_1b_2}S_k(b_1,\bar{b}_1)S^k(b_2,\bar{b}_2) \\
&+\cos[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]S'_{km}(\gamma_1)S'^{km}(\gamma_2) \\
&+\sin[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]\frac{1}{2}\delta_{kmpq}S'^{km}(\gamma_1)S'^{pq}(\gamma_2)=0
\end{aligned}} \qquad \text{(IX.3.2*)}$$

Cette équation est scalaire. En effet, les lois de transformation des paramètres montrent que si les parités du nombre de tenseurs véritables de rang nul et du nombre de tenseurs véritables du premier rang sont égales, $\frac{\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{b_1\bar{b}_2+\bar{b}_1b_2}$ est un scalaire véritable ; si elles sont

différentes, $\frac{\cos(\alpha_1 - \alpha_2)}{b_1\bar{b}_2 + \bar{b}_1 b_2}$ est un pseudo-scalaire. Si les parités du nombre de tenseurs véritables de rang nul et du nombre de tenseurs véritables du second rang sont égales, $\cos[(\alpha_1 + \alpha_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)]$ est un scalaire véritable et $\sin[(\alpha_1 + \alpha_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)]$ un pseudo-scalaire ; si elles sont inégales, $\cos[(\alpha_1 + \alpha_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)]$ est un pseudo-scalaire et $\sin[(\alpha_1 + \alpha_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)]$ un scalaire véritable.

§ 4. — Formons tous les produits de deux spineurs **s** qui soient des spineurs du second rang. On obtient :

(IX.4.1) $$\boxed{\frac{1}{2} s'_{km\,pq}(\gamma) s^{pq}(\beta) = s(\gamma) s_{km}(-\beta)}$$

(IX 4.2) $$\boxed{\frac{1}{2} s'_{km\,pq}(\gamma) s^{pm}(\beta) = -is\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right) s_{kq}(-\beta)}$$

Ces deux équations se déduisent l'une de l'autre en vertu de l'équation de symétrie (I.9.6).

Les tenseurs densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles satisfont donc à l'équation vectorielle :

(IX.4.1*) $$\boxed{S'_{km}(\gamma) S^k(b, \bar{b}) = S(\gamma) S_m(-b, \bar{b})}$$

et à l'équation équivalente :

(IX.4.2*) $$\boxed{\frac{1}{2} \delta_{km\,pq} S'^{mp}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) S^q(b, \bar{b}) = S(\alpha) S_k(-b, \bar{b})}$$

Naturellement, les équations (IX.4.1*) et (IX.4.2*) ne sont tensorielles que si les parités du nombre de tenseurs véritables de rang pair et du nombre de tenseurs véritables de rang impair sont égales dans la première, différentes dans la seconde. Dans ce cas, si les densités de valeur moyenne de quatre grandeurs physiques sont liées par l'une de ces deux équations dans un système de référence, elles le sont bien dans tous les systèmes de référence.

En effet, soient quatre grandeurs physiques dont les densités de valeur moyenne sont :

$$S(\alpha_1), \quad S'_{km}(\alpha_2), \quad S_k(b_1, \bar{b}_1), \quad S_k(b_2, \bar{b}_2).$$

Leurs densités de valeur moyenne sont liées par l'équation (IX.4.1*) si :

$$\alpha_1 = \alpha_2, \qquad b_1 = -b_2, \qquad \bar{b}_1 = \bar{b}_2,$$

ou :

$$\alpha_1 = \alpha_2 + \pi, \qquad b_1 = b_2, \qquad \bar{b}_1 = -\bar{b}_2.$$

Les lois de transformation des paramètres montrent que, l'équation (IX.4.1*) étant tensorielle, une transformation de Lorentz transforme chacune de ces deux équations en elle-même ou en l'autre.

§ 5. — Remplaçons les paramètres internes qui figurent dans l'équation (IX.3.2) et dans l'équation que l'on déduit de (IX.3.2*) en simplifiant le second terme par $\bar{b}_1\bar{b}_2$ par les paramètres internes de grandeurs physiques appartenant à un même jeu complet ; et ceci de toutes les manières possibles. On obtient :

1) $\beta_1 \neq \beta_2$:

(IX.5.1) $$s_{km}(1)s^{km}(-1) = 0$$

(IX.5.1*) $$S_k(1)S^k(-1) = 0$$

2a) $\beta_1 = \beta_2$, $\alpha_1 \neq \alpha_2$:

(IX.5.2) $$\frac{i}{16} s'_{km\,pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)s'^{kq\,pm}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = s(\alpha)s\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

(IX.5.2*) $$\frac{1}{8}\,\delta_{km\,pq}S'^{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S'^{pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = S(\alpha)S\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

2b) $\beta_1 = \beta_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$:

On obtient des systèmes de quatre équations équivalents aux systèmes de trois équations suivants :

(IX.5.3 et 4) $$\pm\frac{1}{2}\, s_{km}(\pm 1)s^{km}(\pm 1) = s^2(\alpha) + s^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

(IX.5.3* et 4*) $$\mp S_k(\pm 1)S^k(\pm 1) = S^2(\alpha) + S^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

(Le premier numéro se rapporte à l'équation contenant les signes supérieurs. De même dans tout ce qui suit.)

(IX.5.5) $$\frac{1}{8}\, s'_{km\,pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)s'^{km\,pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = s^2(\alpha) - s^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

(IX.5.5*) $$\frac{1}{2}\, S'_{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S'^{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = S^2(\alpha) - S^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$$

On peut remplacer l'une des deux premières équations des deux systèmes par :

$$\text{(IX.5.6)} \qquad \boxed{s_{km}(1)s^{\dot{k}m}(1) = -s_{km}(-1)s^{km}(-1)}$$

$$\text{(IX.5.6*)} \qquad \boxed{S_k(1)S^k(1) = -S_k(-1)S^k(-1)}$$

§ 6. — Remplaçons les paramètres internes qui figurent dans les équations (IX.4.1) et (IX.4.2) et dans les équations que l'on obtient en divisant par $\bar{b}$ (IX.4.1*) et (IX.4.2*) par les paramètres internes de grandeurs physiques appartenant à un même jeu complet ; et ceci de toutes les manières possibles. On obtient :

$$\text{(IX.6.1 et 2)} \qquad \frac{1}{2}s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)s^{\dot{p}q}(\pm 1) = s\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)s_{km}(\mp 1)$$

$$\text{(IX.6.1* et 2*)} \qquad S'_{k\cdot n}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S^k(\pm 1) = S\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S_m(\mp 1)$$

et :

$$\text{(IX.6.3 et 4)} \qquad \frac{1}{2}s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)s^{\dot{p}m}(\pm 1) = is(\alpha)s_{kq}(\mp 1)$$

$$\text{(IX.6.3* et 4*)} \qquad \frac{1}{2}\delta_{km\,p\,q}S'^{mp}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S^q(\pm 1) = S(\alpha)S_k(\mp 1)$$

§ 7. — Nous avons trouvé six équations scalaires et quatre équations vectorielles reliant les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques d'un jeu complet. Nous démontrerons maintenant les huit propositions suivantes (Pour alléger l'écriture, je désignerai dans ce paragraphe les équations (IX.5.k) par (k), (IX.6.k) par ($\bar{k}$)).

(a) Des équations (2), ($\bar{1}$), ($\bar{3}$) résulte l'équation (5).
(b) Des équations (2), ($\bar{1}$), ($\bar{3}$) résulte l'équation (6).
(c) Des équations (2), ($\bar{1}$) résulte l'équation ($\bar{4}$).
(d) Des équations (2), ($\bar{2}$) résulte l'équation ($\bar{3}$).
(e) Des équations (2), ($\bar{3}$) résulte l'équation ($\bar{2}$).
(f) Des équations (2), ($\bar{4}$) résulte l'équation ($\bar{1}$).
(g) De l'équation ($\bar{1}$) résulte l'équation (1).

De même, naturellement, pour les équations tensorielles correspondantes.

(h) La quatrième équation de chacune des équations vectorielles $(\overline{1})$ à $(\overline{4})$ résulte de ses trois premières équations et d'une quelconque des autres équations vectorielles complète.

Il suffit, évidemment, de démontrer les propositions (a) à (g) soit pour les équations spinorielles, soit pour les équations tensorielles. La démonstration de ces propositions n'exige pas l'utilisation des formules de structure des densités de valeur moyenne. C'est pourquoi les démonstrations spinorielles ne seront pas nécessairement plus aisées que les démonstrations tensorielles. On pourrait penser alors que ce sont ces dernières qui seront les plus rapides, puisque les calculs seront à effectuer sur des grandeurs ayant moins d'indices. Ce n'est pas toujours le cas à cause de la présence, dans les équations tensorielles, du symbole $\delta_{km\,pq}$. Pour le montrer, et pour montrer l'analogie des deux méthodes, je ferai les démonstrations et spinoriellement et tensoriellement.

§ 8. Démonstration spinorielle de (a). — Des équations (IX.6.1) et (IX.6.3) on déduit :

$$\text{(IX.8.1)} \qquad \left[s(\alpha)s'_{km\,\dot{p}q}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)+is\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)s'_{kq\,\dot{p}m}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\right]s^{\dot{p}q}(1)=0.$$

Pour alléger l'écriture, posons :

$$\text{(IX.8.2)} \qquad s(\alpha)s'_{km\,\dot{p}q}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)+is\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)s'_{kq\,\dot{p}m}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=a_{km\,\dot{p}q}.$$

Il résulte de l'équation (IX.8.1) que :

$$\text{(IX.8.3)} \qquad \delta=\begin{vmatrix} a_{11\,\dot{1}1} & a_{11\,\dot{1}2} & a_{11\,\dot{2}1} & a_{11\,\dot{2}2} \\ a_{12\,\dot{1}1} & a_{12\,\dot{1}2} & a_{12\,\dot{2}1} & a_{12\,\dot{2}2} \\ a_{21\,\dot{1}1} & a_{21\,\dot{1}2} & a_{21\,\dot{2}1} & a_{21\,\dot{2}2} \\ a_{22\,\dot{1}1} & a_{22\,\dot{1}2} & a_{22\,\dot{2}1} & a_{22\,\dot{2}2} \end{vmatrix}=0.$$

Or :

$$\text{(IX.8.4)} \qquad a_{km\,\dot{p}q}=-a_{\dot{p}q\,km}.$$

Donc :

$$\text{(IX.8.5)} \qquad \delta=(a_{12\,\dot{2}1}a_{11\,\dot{2}2}+a_{21\,\dot{1}1}a_{\cdot 2\,\dot{2}2}+a_{11\,\dot{1}2}a_{21\,\dot{2}2})^2=\frac{1}{16}(a_{km\,\dot{p}q}a^{\dot{p}m\,kq})^2.$$

L'équation (IX.8.3) peut donc s'écrire :

$$\text{(IX.8.6)} \qquad a_{km\,\dot{p}q}a^{\dot{p}m\,kq}=0.$$

Ou :

$$(\text{IX.8.7}) \begin{cases} \left[s^2(\alpha) - s^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\right] s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) s'^{\dot{p}m\,\dot{k}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) \\ \qquad - 2is(\alpha)s\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) s'^{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = 0. \end{cases}$$

En remplaçant dans cette équation $s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) s'^{\dot{p}m\,kq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$ par sa valeur donnée par l'équation (IX.5.2), on obtient l équation (IX.5.5).

§ 9. **Démonstration tensorielle de** (a). — Des équations (IX.6.1*) et (IX.6.3*) on déduit :

$$(\text{IX.9.1}) \quad \left[S(\alpha)S'_{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) + S\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\frac{1}{2}\,\delta_{km\,pq}S'^{pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\right] S^k(1) = 0.$$

Pour alléger l'écriture, posons :

$$(\text{IX.9.2}) \quad S(\alpha)S'_{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) + S\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\frac{1}{2}\,\delta_{km\,pq}S'^{pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) = A_{km}.$$

Il résulte de l'équation (IX.9.1) que :

$$(\text{IX.9.3}) \qquad \Delta = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix} = 0.$$

Or :

$$(\text{IX.9.4}) \qquad A_{km} = -A_{mk}.$$

Donc :

$$(\text{IX.9.5}) \quad \Delta = (A_{23}A_{14} + A_{31}A_{24} + A_{12}A_{34})^2 = \frac{1}{64}\,(\delta^{km\,pq}A_{km}A_{pq})^2.$$

L'équation (IX.9.3) peut donc s'écrire :

$$(\text{IX.9.6}) \qquad \delta^{km\,pq}A_{km}A_{pq} = 0.$$

Ou, explicitement :

$$(\text{IX.9.7}) \begin{cases} S^2(\alpha)\delta^{km\,pq}S'_{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) S'_{pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) \\ \quad + \frac{1}{4}\,S^2\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\delta^{km\,pq}\delta_{km\,rs}\delta_{pq\,tu}S'^{rs}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) S'^{tu}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) \\ \quad + \frac{1}{2}\,S(\alpha)S\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\left[\delta^{km\,pq}\delta_{pq\,tu}S'_{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) S'^{tu}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\right. \\ \quad \left. + \delta^{km\,pq}\delta_{km\,rs}S'^{rs}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) S'_{pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)\right] = 0. \end{cases}$$

Comme :

$$\text{(IX.9.8)} \qquad \frac{1}{2}\,\delta^{km\,pq}\delta_{km\,rs} = \begin{cases} 1 \text{ si } p=r \text{ et } q=s \\ -1 \text{ si } p=s \text{ et } q=r \\ 0 \text{ dans les autres cas} \end{cases}$$

et :

$$\text{(IX.9.9)} \qquad \frac{1}{4}\,\delta^{km\,pq}\delta_{km\,rs}\delta_{pq\,tu} = \delta_{rs\,tu},$$

l'équation (IX.9.7) peut s'écrire :

$$\text{(IX.9.10)} \quad \left\{ \begin{aligned} &\left[S^2(\alpha) - S^2\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\right]\delta^{km\,pq}S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'_{pq}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right) \\ &\qquad + 4S(\alpha)S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right) = 0. \end{aligned} \right.$$

En remplaçant dans cette équation :

$$\delta^{km\,pq}S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'_{pq}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)$$

par sa valeur donnée par l'équation (IX.5.2*), on obtient l'équation (IX.5.5*).

§ **10.** — La démonstration spinorielle des propositions (*b*) à (*f*) est presque immédiate, à condition de connaître la valeur de :

$$s'_{km\,\dot{p}q}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)s'^{\dot{r}m\,ks}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right);$$

de même, la démonstration tensorielle de ces propositions, à condition de connaître la valeur de :

$$\delta_{km\,pq}S'^{mp}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{qr}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right).$$

Calculons ces deux grandeurs sans recourir aux formules de structure des densités de valeur moyenne.

§ **11. Calcul de** $s'_{km\,\dot{p}q}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)s'^{\dot{r}m\,ks}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)$. — Posons $\underline{\dot{r}} \neq \dot{r}$, $\underline{s} \neq s$ et convenons de considérer les indices $\underline{\dot{r}}$, $\dot{r}$, $\underline{s}$, s comme non muets, même s'ils figurent deux fois dans un produit spinoriel. On a :

$$\text{(IX.11.1)} \quad \left\{ \begin{aligned} s'_{km\,\dot{p}q}s'^{\cdot m\,\dot{k}}_{\dot{r}\ \ \ s} &= s'_{\dot{r}s\,\dot{p}q}s'^{\cdot s\,\dot{r}}_{\dot{r}\ \ \ s} + s'_{\dot{r}\underline{s}\,\dot{p}q}s'^{\cdot \underline{s}\,\dot{r}}_{\dot{r}\ \ \ s} + s'_{\underline{\dot{r}}s\,\dot{p}q}s'^{\cdot s\,\underline{\dot{r}}}_{\dot{r}\ \ \ s} + s'_{\underline{\dot{r}}\underline{s}\,\dot{p}q}s'^{\cdot \underline{s}\,\underline{\dot{r}}}_{\dot{r}\ \ \ s} \\ &= \pm\left(s'_{\dot{r}s\,\dot{p}q}s'_{\underline{\dot{r}}\underline{s}\,\dot{r}s} - s'_{\dot{r}\underline{s}\,\dot{p}q}s'_{\dot{r}s\,\underline{\dot{r}}s} - s'_{\underline{\dot{r}}s\,\dot{p}q}s'_{\dot{r}s\,\dot{r}\underline{s}}\right). \end{aligned} \right.$$

Le signe $+$ devant la parenthèse correspond au cas $r=s$, le signe $-$ correspond au cas $r \neq s$; de même dans ce qui suit.

En permutant dans $s'_{km\dot{p}q}s'^{\;.\dot{m}k}_{\dot{r}\;\;\;s}$ les indices pointés $\dot{p}$ et $\dot{r}$, on obtient :

$$(\mathrm{IX}.11.2)\quad s'_{km\dot{r}q}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{p}\;\;\;s} = \pm\left(s'_{\dot{r}s\dot{r}q}s'_{\dot{p}s\underline{\dot{r}s}} - s'_{\dot{r}\underline{s}\dot{r}q}s'_{\dot{p}s\underline{\dot{r}}s} - s'_{\underline{\dot{r}}s\dot{r}q}s'_{\dot{p}\underline{s}\dot{r}s} + s'_{\underline{\dot{r}s}\dot{r}q}s'_{\dot{p}s\dot{r}s}\right).$$

En permutant dans $s'_{km\dot{p}q}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{r}\;\;\;s}$ les indices non pointés q et s, on obtient :

$$(\mathrm{IX}.11.3)\quad s'_{km\dot{p}s}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{r}\;\;\;q} = \pm\left(s'_{\dot{r}s\dot{p}s}s'_{\underline{\dot{r}s}\dot{r}q} - s'_{\dot{r}\underline{s}\dot{p}s}s'_{\dot{r}s\underline{\dot{r}q}} - s'_{\underline{\dot{r}}s\dot{p}s}s'_{\dot{r}\underline{s}\dot{r}q} + s'_{\underline{\dot{r}s}\dot{p}s}s'_{\dot{r}s\dot{r}q}\right).$$

En comparant les équations (IX.11.1), (IX.11.2) et (IX.11.3), on constate que dans chacun des quatre cas possibles :

$$\begin{array}{lll} p = r & \text{et} & q = s, \\ p = r & \text{et} & q = \underline{s}, \\ p = \underline{r} & \text{et} & q = s, \\ p = \underline{r} & \text{et} & q = \underline{s}, \end{array}$$

on a :

$$(\mathrm{IX}.11.4)\quad s'_{km\dot{p}q}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{r}\;\;\;s} = -\,s'_{km\dot{r}q}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{p}\;\;\;s} = -\,s'_{km\dot{p}s}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{r}\;\;\;q}.$$

Ainsi, le spineur $s'_{km\dot{p}q}s'^{\;.m\dot{k}}_{\dot{r}\;\;\;s}$ est antisymétrique par rapport aux deux indices pointés $\dot{p}$ et $\dot{r}$ et par rapport aux deux indices non pointés q et s. Ses seules composantes non nulles sont donc :

$$(\mathrm{IX}.11.5)\quad s'_{km\dot{1}1}s'^{\dot{1}m\dot{k}1} = s'_{km\dot{2}2}s'^{\dot{2}m\dot{k}2} = s'_{km\dot{1}2}s'^{\dot{1}m\dot{k}2} = s'_{km\dot{2}1}s'^{\dot{2}m\dot{k}1}.$$

D'où :

$$(\mathrm{IX}.11.6)\quad \boxed{s'_{km\dot{p}q}s'^{\dot{r}m\dot{k}s} = \frac{1}{4}\,s'_{km\dot{u}v}s'^{\dot{u}m\dot{k}v}\delta^{\dot{r}}_{\dot{p}}\delta^{s}_{q}}$$

Soulignons que la seule propriété des spineurs $s'_{km\dot{p}q}$ dont nous nous sommes servis pour établir cette relation est leur antisymétrie. L'équation (IX.11.6) est donc satisfaite par des spineurs du quatrième rang, antisymétriques par rapport aux deux paires d'indices, quelconques.

En remplaçant dans cette équation $s'_{km\dot{u}v}s'^{\dot{u}m\dot{k}v}$ par sa valeur donnée par l'équation (IX.5.2), on obtient :

$$(\mathrm{IX}.11.7)\quad \boxed{s'_{km\dot{p}q}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)s'^{\dot{r}m\dot{k}s}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right) = 4is(\alpha)s\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\delta^{\dot{r}}_{\dot{p}}\delta^{s}_{q}}$$

§ **12. — Calcul de** $\delta_{km\dot{p}q}S'^{\dot{m}p}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{\dot{q}r}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)$. — Dans tous les termes non nuls $k \neq m \neq p \neq q$ Donc il n'y a que quatre cas possibles.

1) $r=k$:

Dans ce cas, la valeur de $\delta_{km\,pq}S'^{mp}S'^{qr}$ ne dépend pas de k. Donc, pour $r=k$:

$$\delta_{km\,pq}S'^{mp}S'^{qr}=\frac{1}{4}\,\delta_{um\,pq}S'^{mp}S'^{qu}.$$

2) $r=m$:

Dans ce cas, $S'^{mp}S'^{qr}$ est symétrique par rapport aux indices p et q. Comme $\delta_{km\,pq}$ est antisymétrique par rapport à deux quelconques de ses indices, on a pour $r=m$:

$$\delta_{km\,pq}S'^{mp}S'^{qr}=0.$$

3) $r=p$:

Dans ce cas, $S'^{mp}S'^{qr}$ est symétrique par rapport aux indices m et q. Donc pour $r=p$ on a aussi :

$$\delta_{km\,pq}S'^{mp}S'^{qr}=0.$$

4) $r=q$:

Dans ce cas :

$$S'^{qr}=0.$$

Ainsi, dans tous les cas :

$$\text{(IX.12.1)}\qquad \boxed{\delta_{km\,pq}S'^{mp}S'^{qr}=-\frac{1}{4}\,\delta_{mp\,qu}S'^{mp}S'^{qu}\delta^{r}_{k}}$$

Soulignons que la seule propriété des tenseurs S'^{km} dont nous nous sommes servis pour établir cette relation est leur antisymétrie. L'équation (IX.12.1) est donc satisfaite par des tenseurs antisymétriques du second rang (d'un espace à quatre dimensions) quelconques.

En remplaçant dans cette équation $\delta_{mp\,qu}S'^{mp}S'^{qu}$ par sa valeur donnée par l'équation (IX.5.2*), on obtient :

$$\text{(IX.12.2)}\qquad \boxed{\delta_{km\,pq}S'^{mp}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{qr}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=-\,2S(\alpha)S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\delta^{r}_{k}}$$

§ 13. — **Démonstration spinorielle des propositions** (b) **à** (f). — Pour démontrer la proposition (b), on multiplie scalairement les membres des équations (IX.6.1) et (IX.6.3) contenant des spineurs **s** de même rang.

Pour démontrer la proposition (c), on multiplie l'équation (IX.6.1) par $s'^{rm\,ks}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (d), on multiplie l'équation (IX.6.2) par $s'^{rm\,ks}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (*e*), on multiplie l'équation (IX.6.3) par $s'^{rs\,kq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (*f*), on multiplie l'équation (IX.6.4) par $s'^{rs\,kq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Chacune de ces multiplications fait apparaître une expression du type $s'_{km\,pq}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) s'^{rm\,ks}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$ que l'on remplace par sa valeur donnée par l'équation (IX.11.7).

L'utilisation de l'équation (IX.11.7) implique l'utilisation de l'équation (IX.5.2) dont elle a été déduite.

§ **14. Démonstration tensorielle des propositions** (*b*) **à** (*f*). — Pour démontrer la proposition (*b*), on multiplie scalairement les membres des équations (IX.6.1*) et (IX.6.3*) contenant des tenseurs **S** de même rang.

Pour démontrer la proposition (*c*), on multiplie l'équation (IX.6.1*) par $\delta^{rtum}S'_{tu}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (*d*), on multiplie l'équation (IX.6.2*) par $\delta^{rtum}S'_{tu}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (*e*), on multiplie l'équation (IX.6.3*) par $S'^{kr}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Pour démontrer la proposition (*f*), on multiplie l'équation (IX.6.4*) par $S'^{kr}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$.

Chacune de ces multiplications fait apparaître une expression du type $\delta_{km\,pq}S'^{mp}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)S'^{qr}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$ que l'on remplace par sa valeur donnée par l'équation (IX.12.2).

L'utilisation de l'équation (IX.12.2) implique l'utilisation de l'équation (IX.5.2*) dont elle a été déduite.

§ **15. Démonstration des propositions** (*g*) **et** (*h*). — Ces démonstrations sont immédiates.

Pour démontrer (*g*), il suffit de multiplier l'équation (IX.6.1) par $s^{km}(1)$ ou l'équation (IX.6.1*) par $S^m(1)$.

Pour démontrer la proposition (*h*), mettons les équations (IX.6.1*) à (IX.6.4*) sous la forme tri-vectorielle de l'approximation non relativiste. Désignons par $\vec{S}(\pm 1)$, $\vec{S}'\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$ et $\vec{\Sigma}'\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$ les composantes spatiales de $S^k(\pm 1)$, des composantes spatiales principales et les composantes spatio-temporelles principales de $S'^{km}\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$. On a :

(IX.6.1*a et 2*a)	$\left[\vec{S}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\vec{S}(\pm 1)\right]-\vec{\Sigma}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^4(\pm 1)=S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\vec{S}(\mp 1)$
(IX.6.1*b et 2*b)	$-\left(\vec{\Sigma}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\vec{S}(\pm 1)\right)=S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^4(\mp 1)$
(IX.6.3*a et 4*a)	$\left[\vec{\Sigma}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\vec{S}(\pm 1)\right]+\vec{S}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^4(\pm 1)=S(\alpha)\vec{S}(\mp 1)$
(IX.6.3*b et 4*b)	$\left(\vec{S}'\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\vec{S}(\pm 1)\right)=S(\alpha)S^4(\mp 1)$

Pour démontrer que des équations (IX.6.m^*a), (IX.6.m^*b) et (IX.6.n^*a) on peut déduire l'équation (IX.6 n^*b), on multiplie scalairement les équations (IX.6.m^*a) et (IX.6.n^*a) par celui des deux vecteurs $\vec{S}(\pm 1)$ qui est contenu dans le produit vectoriel de l'équation à multiplier. En éliminant, entre les deux équations scalaires obtenues, le produit scalaire $(\vec{S}(1)\vec{S}(-1))$ et en tenant compte de l'équation (IX.6.m^*b), on obtient l'équation (IX.6.n^*b).

§ **16.** — Ainsi, le système formé des équations spinorielles (1) à (6) et $(\bar{1})$ à $(\bar{4})$ (cf. le § 7 de ce chapitre) contenant 22 équations algébriques est équivalent à chacun des huit systèmes spinoriels suivants contenant 10 équations algébriques :

$$(S)\left\{\begin{array}{l}(2)\\(3)\qquad\text{ou }(4)\\(\bar{1})\text{ et }(\bar{2})\text{ ou }(\bar{3})\text{ et }(\bar{4})\text{ ou }(\bar{1})\text{ et }(\bar{3})\text{ ou }(\bar{2})\text{ et }(\bar{4}).\end{array}\right.$$

Le système formé des équations tensorielles (1^*) à (6^*) et $(\bar{1}^*)$ à $(\bar{4}^*)$ est équivalent à chacun des seize systèmes que l'on obtient en retranchant de l'un des huit systèmes tensoriels (S^*), correspondants aux systèmes spinoriels (S), la quatrième composante de l'une de ses deux équations vectorielles.

Dans le cas particulier $\alpha = 0$, on retrouve les relations de Pauli-Kofink, reliant les deux invariants de M. L. de Broglie, les densités de valeur moyenne du courant d'Univers, du spin d'Univers et de la grandeur physique qui, dans le cas d'une particule électrisée, est formée des moments magnétique et électrique [1].

[1] W. Pauli. *Ann. Inst. H. Poincaré*, fasc. 11, 1936, vol. **6**, 109. W. Kofink. *Ann. Phys.*, 1937, **30**, 91 et 1940, **38**, 421.

CONCLUSION

Les principes généraux de la Mécanique ondulatoire, le postulat fondamental et les lois de transformation de la fonction d'onde qui caractérisent la particule déterminent la forme générale des densités de valeur moyenne des grandeurs physiques et la structure des opérateurs associés aux observables. Ceux-ci forment huit familles à deux paramètres.

La parité du rang des grandeurs physiques est une de leurs caractéristiques essentielles. La forme spinorielle générale des densités de valeur moyenne dépend de la parité du rang des grandeurs physiques. Les opérateurs, associés aux observables de même parité, ont en commun des propriétés importantes, caractéristiques de la parité.

Dans le cadre de ce travail, les grandeurs physiques nouvelles de rang pair se distinguent très peu des grandeurs physiques classiques. Mais leurs composantes (à moins qu'il ne s'agisse de composantes de certaines grandeurs physiques intimement liées aux grandeurs classiques) ne peuvent pas être mesurées en même temps qu'une observable paire classique. Par contre, les grandeurs physiques nouvelles de rang impair se distinguent, en général, profondément des grandeurs physiques classiques. Notons que la mesure précise d'une observable impaire nouvelle (à moins qu'il ne s'agisse encore d'une composante de certaines grandeurs physiques intimement liées aux grandeurs classiques) détermine l'ensemble des observables de même variance.

En terminant, nous voudrions souligner que l'équation de Dirac n'a pas été utilisée. Nous avons déduit, en effet, la structure des grandeurs physiques des principes généraux de la Mécanique ondulatoire et de propriétés de variance, puis étudié celles des propriétés des grandeurs physiques qui résultent de leur structure même.

BIBLIOGRAPHIE

1. Broglie (L. de). — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**. 1062.
2. Broglie (L. de). — *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1933, **15**, 465.
3. Broglie (L. de). — *L'électron magnétique (théorie de Dirac)*. Hermann, 1934.
4. Broglie (L. de). — *Théorie générale des particules à spin (méthode de fusion)*. Gauthier-Villars, 1943.
5. Broglie (L. de). — *La théorie des particules de spin 1/2 (électrons de Dirac)* Gauthier-Villars, 1952.
6. Costa de Beauregard (O.). — *Thèse Paris*, 1943.

7. Dirac (P. A. M.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **117**, 610 ; 1928, **118**, 351.
8. Durand (E.). — *J. Math* , 1949, **28**, 1.
9. Einstein (A.) et Mayer (W.). — *Sitzber. der Preuss. Akad.*, 1932, 522.
10. Kofink (W.). — *Ann. Phys.*, 1937, **30**, 91.
11. Kofink (W.). — *Ann. Phys.*, 1940, **36**, 421.
12. Laporte (O.) et Uhlenbeck (G. E.). — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1380.
13. Pauli (W.). — *Handbuch der Physik*, 1947, **24**, 214.
14. Pauli (W.). — *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1936, **6**, 109.
15. Petiau (G.). — *Rev. Sc.*, 1945, **83**, 37.
16. Petiau (G.). — *J. Math.*, 1945, **25**, 335.
17. Proca (Al.). — *Ann. Phys.*, 1933, **20**, 347.
18. Van der Waerden (B. L.). — *Göttinger Nachrichten*, 1929, 100.
19. Van der Waerden (B. L.). — *Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik.* Springer, 1932.
20. Winogradzki (J.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 463.
21. Winogradzki (J.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 505.
22. Winogradzki (J.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 533.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2850. — 11-1953.

ÉTUDE DE L'ÉMISSION DE LA MOLÉCULE D'AZOTE IONISÉE ET DE L'ATOME NEUTRE D'AZOTE AU CRÉPUSCULE (1)

Par Maurice DUFAY,

Ancien Elève de l'Ecole polytechnique.

SOMMAIRE. — L'auteur a procédé à une étude spectrographique de l'émission au cours du crépuscule des bandes du premier système négatif de la molécule d'azote ionisée et de la raie 5 199 Å de l'atome neutre d'azote.

Les observations montrent que l'émission des bandes de N_2^+ est un phénomène pratiquement quotidien mais d'intensité variable. Il ne semble pas exister de différence systématique entre les émissions du matin et du soir. On constate d'autre part une corrélation très nette entre l'intensité des bandes et l'agitation magnétique.

L'émission est assez fugitive et son altitude apparente est généralement comprise entre 90 et 125 km. Quelques observations faites au zénith semblent indiquer que l'altitude vraie serait peu supérieure : elle correspondrait donc à la région E.

L'altitude trouvée est favorable à l'excitation par résonance optique d'ions préexistants :

$$N_2^+X^2\Sigma + h\nu \rightarrow N_2^+B^2\Sigma.$$

L'ionisation des molécules N_2 pourrait résulter de l'action des radiations ultraviolettes de longueur d'onde inférieure à 910 Å (qui peuvent pénétrer dans l'atmosphère plus profondément que l'on ne pensait il y a quelques années) ou à l'action du rayonnement X de la couronne solaire.

(1) Thèse présentée le 21 avril 1953 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques.

…cation périodique bimestrielle.

Une longue série d'observations a permis d'autre part d'établir que le doublet $^4S - ^2D$ de l'atome neutre d'azote (5 197,8 et 5 200,2 Å) était émis régulièrement (mais également avec une intensité variable) pendant le crépuscule du soir, au moins pendant les mois d'été. Il paraît plus faible le matin et son apparition est moins fréquente en hiver. La raie s'affaiblit après la fin du crépuscule et disparaît presque toujours pendant la nuit. Elle est toujours absente durant les longues nuits d'hiver.

La comparaison photométrique des raies 5 199 Å et 5 577 Å (OI) conduit à évaluer grossièrement à $1,5.10^7$ le nombre de photons émis par colonne verticale de 1 cm^2 de section et par seconde pendant les crépuscules d'été.

On peut chercher à interpréter ces résultats par un effet de fluorescence : les atomes libres d'azote sont portés au niveau ^2P par absorption du rayonnement solaire de longueur d'onde 3 466 Å ; ils redescendent rapidement au niveau ^2D où ils s'accumulent et finissent par retomber au niveau normal avec émission de la raie 5 199 Å. Mais, en raison de la longue durée de vie du niveau ^2D (7 à 10 heures), la désexcitation par choc peut jouer un rôle important qu'il est difficile de préciser. Toutefois le nombre d'atomes d'azote nécessaire pour rendre compte de l'intensité de la raie n'est pas invraisemblable : suivant la probabilité des désexcitations par chocs, il faudrait admettre que l'azote est entièrement à l'état atomique au-dessus de 120 ou de 160 km. environ.

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Le spectre d'émission crépusculaire présente avec celui du ciel nocturne un certain nombre de caractères communs. On trouve ainsi dans l'un et l'autre les deux raies D 5 890 et 5 896 Å du sodium, la raie verte 5 577 Å et les raies rouges 6 300-6 363 Å de l'oxygène.

Mais de nombreuses émissions du ciel nocturne échappent à l'observation crépusculaire : il en est ainsi des bandes de OH, des bandes de Herzberg de O_2, et du système de Vegard-Kaplan de N_2 qui ne paraissent pas renforcés ou sont masqués par le fond continu intense.

En fait les mécanismes d'excitation sont très différents dans l'un et l'autre cas. L'excitation nocturne semble due principalement à une réémission de l'énergie solaire captée pendant le jour et les théories proposées font appel, soit à des collisions triples (OI, 5 577 Å d'après Chapman), soit à des collisions doubles avec transfert d'excitation (OH, Na) ou recombinaison radiative (bandes de Herzberg, bandes atmosphériques). En cas de manifestation aurorale, un apport d'énergie extérieure explique les fortes excitations observées.

Au contraire durant le crépuscule, il se superpose à ces mécanismes des phénomènes intenses dus à l'influence directe du rayonnement solaire sur la haute atmosphère. Les excitations de résonance, de fluorescence et les effets primaires de photodissociation ou de photo-ionisation sont *a priori* prépondérants. Il en résulte que les couches responsables de l'émission ne sont pas nécessairement les mêmes qu'au cours de la nuit : ce peut être le cas par exemple pour les raies D du sodium.

L'effet crépusculaire se traduit généralement par le renforcement de certaines émissions, et aussi par l'apparition de radiations que l'on ne voit qu'exceptionnellement durant la nuit. Passons une revue rapide de ces phénomènes :

Na, RAIES D_1D_2. — L'émission crépusculaire est très renforcée et doit être attribuée, d'après les plus récents travaux, à la résonance optique. Elle se situe à une altitude supérieure à 70 km. et la couche émissive a une distribution verticale qui diminue exponentiellement quand l'altitude croît.

Un effet crépusculaire tardif découvert plus récemment établit la présence d'atomes de sodium à beaucoup plus haute altitude et est interprété également par un phénomène de résonance.

OI, DOUBLET INTERDIT $^1D — ^3P$ 6 300-6 363 Å. — Ces deux raies subissent un renforcement crépusculaire important. Les phénomènes observés le soir et le matin n'étant pas symétriques, il est probable qu'à l'effet de résonance pur se superpose le soir un mécanisme d'émission différée.

OI, RAIE INTERDITE $^1S — ^1D$ 5 577 Å. — La raie est observée avec une forte intensité durant le crépuscule comme durant la nuit. On a signalé récemment [1] le renforcement crépusculaire de cette radiation (beaucoup moins marqué cependant que celui de la raie rouge) et on a proposé de l'expliquer par un phénomène de fluorescence.

O_2, 8 660 Å (1-0). — L'excitation crépusculaire de cette bande a été récemment observée par Meinel [2].

L'AZOTE est également représenté dans les spectres crépusculaires où l'on observe les *bandes du premier système négatif* de la molécule d'azote ionisée N_2^+ (3 914 Å 0-0, 4 278 Å 0-1), et le *doublet interdit* $^4S — ^2D$ 5 199 Å de l'atome neutre NI. Le premier phénomène était mal connu jusqu'à ces dernières années et le deuxième n'avait pas été observé.

On sait que le premier système négatif de N_2^+ est caractéristique des émissions aurorales, mais on admet qu'il n'apparaît pas dans les

émissions nocturnes habituelles. Ce système a été signalé pour la première fois dans le spectre crépusculaire par Slipher [3] en 1933. Sa présence au cours des crépuscules du matin comme de ceux du soir a été ensuite confirmée par C. T. Elvey [4] (1938), Vegard et Tonsberg [5] (1941). Ces auteurs s'étaient contentés d'attribuer à cette émission un caractère sporadique et fugitif (« flash spectrum »), sans donner d'autres détails.

En ce qui concerne l'atome neutre NI, la transition interdite $^4S - ^2D$ a été observée d'abord dans les aurores de basse latitude (Slipher et Sommer [6], J. Dufay et Tcheng Mao-Lin [7]) puis identifiée dans les aurores septentrionales à côté de la raie ultraviolette $^4S - ^2P$ 3 466 Å. Plus récemment, G. Courtès [8] a signalé la présence de cette raie dans le spectre de la lumière zodiacale. Durant trois soirées consécutives (19, 20, 21 janvier 1949) la raie 5 199 Å apparaissait avec une forte intensité, avec les bandes de N_2^+, sur des spectres tous pris à la fin du crépuscule astronomique. Ce phénomène n'avait pas été retrouvé par la suite dans une série de spectres pris dans les mêmes conditions.

Ces deux émissions présentent un intérêt considérable d'un point de vue théorique et peuvent nous apporter des indications sur la distribution de l'azote dans la haute atmosphère. C'est pourquoi j'ai entrepris l'étude de la première à partir de 1945 et celle de la deuxième à partir de 1950, en essayant pour chacune d'elles de préciser la fréquence d'apparition, la durée au cours du crépuscule et l'intensité par quelques mesures photométriques.

Entre temps les bandes de N_2^+ ont été étudiées expérimentalement par Swings et Nicolet [9] et théoriquement par Bates [10]. Je ferai appel à ces travaux au cours de l'exposé de mes résultats.

On trouvera tout d'abord quelques indications sur les instruments, les conditions d'observation et les méthodes employés.

CHAPITRE II

INSTRUMENTS ET MÉTHODES

Conditions d'observation. — Au cours de l'observation des bandes de N_2^+, le spectrographe est pointé sensiblement dans l'azimut du soleil et vise près de l'horizon à une hauteur h comprise entre 10° et 20°. Quelques clichés ont été également pris au zénith.

Les poses ont généralement lieu au cours du crépuscule du soir.

Elles commencent pour une dépression solaire supérieure à 8° au-dessous de l'horizon et se succèdent avec des temps de pose croissants jusqu'à la fin du crépuscule astronomique. Elles sont souvent suivies de poses nocturnes. Les temps de poses dépendent bien entendu de l'avancement du crépuscule et de la luminosité du spectrographe.

En ce qui concerne l'observation de la raie 5 199 Å, la méthode suivie est la même. Quand les conditions météorologiques le permettent, on prend en général trois spectres consécutifs, l'un au crépuscule du soir, le deuxième la nuit, le troisième au crépuscule du matin. Le spectrographe est pointé au nord durant la pose nocturne.

Dans l'un comme dans l'autre cas, les poses sont prises la lune étant couchée ou très faible car nous verrons que le spectre continu de l'atmosphère éclairée par la lune masque les phénomènes étudiés.

Instruments. — Pour étudier les bandes de N_2^+, on s'est servi des quatre spectrographes dont on trouvera ci-après une description sommaire (Tableau I).

L'étude de la raie 5 199 Å de NI a été faite avec le grand spectrographe (type « Forcalquier ») de J. Cojan [13] installé à l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion, due à deux gros prismes de flint de 50°, atteint 180 Å/mm. pour $\lambda = 5\,200$ Å. L'objectif de distance focale 160 mm. est ouvert à F/0,65. Les poses sont faites sur plaques Eastman 103 *a*G.

Mesure des longueurs d'onde. — Les mesures de longueur d'onde sont faites soit à l'aide d'un microscope comparateur, soit sur enregistrements microphotométriques (microphotomètres enregistreurs Moll ou Chalonge).

Les formules de dispersion sont établies à l'aide de spectres de comparaison (Hg, He, Ne) pris séparément ou partiellement superposés au spectre du ciel. Dans le cas de N_2^+, les raies solaires H_α, G, *h*, H, K sont visibles et fournissent de bons repères de longueurs d'onde. A côté de NI 5 199 Å, seule la raie verte 5 577 Å est visible en dehors du spectre continu à raies de Frauenhofer. On superpose en général le spectre d'une lampe à He.

Méthodes photométriques. — Un examen sommaire des clichés obtenus révèle, dans le cas des bandes de N_2^+ comme dans celui de la raie 5 199 Å, que l'émission a une intensité assez variable. Il était intéressant de chiffrer ces variations par des mesures photométriques dont nous allons donner le principe.

— N_2^+ : *mesures d'intensité par comparaison avec une source auxiliaire.* — La méthode a été appliquée aux spectres de la série 2 prise à l'Observatoire de Haute-Provence.

Tableau I (*Bandes de* N_2^+).

Spectrographe	1	2 [11]	3 [12]	4 [11]
Type		Arnulf et Lyot	Arnulf et Lyot	Arnulf et Lyot
Prisme	Flint dense 60°	quartz (Cornu)		Uviol 60°
Optique	Objectif Hugo Meyer F/1,5 F = 90 mm.	Miroir sphérique F/2 F = 158 mm.	Miroir sphérique F/1,6 F = 50 mm.	Miroir sphérique F/1 F = 100 mm.
Collimateur . . .	F/10 F = 600 mm.	2 lentilles sphériques de quartz corrigeant les aberrations du miroir		
		F/14,4 champ 3°48′	F/10 F = 500 mm.	
Dispersion : à 3 914 Å	140 Å/mm.	288 Å/mm.	839 Å/mm.	285 Å/mm.
à 4 278 Å . . .	200 »	386 »	1 243 »	390 »
Distance sur la plaque entre les 2 bandes	2,16 mm.	1,10 mm.	0,37 mm.	1,07 mm.
Image géométrique de la fente sur la plaque	50 à 60 µ	69 µ	7 µ	
Correspondance : en Å à 3 914 Å .	8 Å	20 Å	6 Å	
à 4 278 Å .	10-12 Å	27 Å	9 Å	
Plaques	Guilleminot superfulgur		Eastman 103 aO	
Durée moyenne des poses avec bandes visibles	15 minutes	20 minutes	10 minutes	10 minutes

Un diffuseur blanc éclairé par une lampe à incandescence alimentée sous tension constante constitue la source étalon à laquelle on va comparer la brillance du ciel crépusculaire pour chaque radiation. Les positions relatives de la lampe, de l'écran et de la fente du spectrographe sont, bien entendu, invariables. On obtient ainsi un spectre d'étalonnage auquel on superpose le spectre du mercure qui donne des repères de longueur d'onde.

La fente du spectrographe est, d'autre part, recouverte sur une moitié par une plaquette aluminée dont la densité optique reste sensiblement constante et égale à $k = 0{,}42$ dans la région spectrale qui nous intéresse.

On obtient ainsi deux spectres du ciel contigus, posés le même temps que le spectre d'étalonnage, mais l'un d'eux est affaibli par la plaquette. Ces trois spectres sont pris sur deux petits fragments contigus d'une même plaque et développés simultanément de sorte qu'on peut négliger toute variation de sensibilité de l'émulsion.

Par la méthode classique de Schwarzschild [14] en photométrie stellaire adaptée par Barbier [15] à la spectrophotométrie, on trace la courbe de gradation $\log I = \varphi(D)$ à partir des deux relations $D = f(\log I)$ et $D' = f(\log I - k)$. I est l'intensité d'une radiation λ; D et D' sa densité sur les deux spectres du ciel, sensiblement proportionnelle aux déviations mesurées sur les enregistrements [16].

En traçant sur ceux-ci le fond continu, on peut déterminer de cette manière les intensités $(C + B)/i$ et C/i correspondant au sommet de la bande et au fond continu pour la même longueur d'onde. On obtient ainsi l'intensité B/i des bandes, évaluée avec une unité arbitraire mais constante i, intensité de la radiation 3 914 Å dans le spectre continu de la source.

La méthode suppose que le facteur de contraste de la plaque est constant. En fait celui-ci varie peu dans l'intervalle spectral 3 900-4 300 Å qui nous intéresse et l'erreur commise peut être négligée devant celle due au tracé du fond continu, profondément entamé par les raies solaires.

La difficulté majeure est en effet d'évaluer correctement la base de la bande. Si les résultats sont très cohérents sur les beaux clichés à bandes N_2^+ suffisamment intenses, ils sont illusoires sur les spectres à bandes faibles.

— N_2^+ : *méthode de superposition*. — *Principe*. — La méthode suivie pour les spectres des séries 3 et 4 est plus grossière. En voici le principe :

soit pour une radiation donnée d'un spectre :

— e l'éclairement moyen $\frac{1}{t}\int i.dt$ durant une pose de durée t;

— d la déviation mesurée sur l'enregistrement microphotométrique;

si la densité est suffisamment faible on aura en admettant la *loi de réciprocité* :

$$d = \alpha - \beta \log (e.t).$$

Pour faire des mesures relatives d'intensité, il suffit de déterminer le coefficient β qu'on peut considérer comme constant entre 3 900 et 4 300 Å. On procédera ainsi :

Pour chaque crépuscule on prend deux poses successives de durées t_1 et t_2. t_1 et t_2 sont choisis tels que les deux spectres obtenus n'aient pas des densités trop différentes (au crépuscule du soir, on aura par exemple $t_2 = 2t_1$). Au moyen d'un cache-fente approprié, une partie de la fente reste éclairée au cours des deux poses et l'on dispose ainsi d'une troisième pose de durée $t_1 + t_2$. Numérotons respectivement par 1, 2 et 3 les trois spectres obtenus qui sont ensuite passés au microphotomètre enregistreur (voir par exemple fig. 3). On aura :

$$d_1 = \alpha - \beta \log (e_1.t_1) \quad d_2 = \alpha - \beta \log (e_2.t_2) \quad d_3 = \alpha - \beta \log [e_3.(t_1 + t_2)]$$

d'où l'on tire :

$$\frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} = \frac{\log \left[\frac{e_3}{e_2} \cdot \left(1 + \frac{t_1}{t_2}\right)\right]}{\log \left(\frac{e_1}{e_2} \cdot \frac{t_1}{t_2}\right)}.$$

On peut écrire approximativement :

$$e_3.(t_1 + t_2) = e_1.t_1 + e_2.t_2$$

d'où en posant $k = \frac{t_1}{t_2}$, $x = \frac{e_1}{e_2}$:

$$\frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} = \frac{\log (1 + kx)}{\log kx}. \qquad (1)$$

Le rapport des temps de pose est assez peu différent de l'unité pour qu'on puisse se dispenser d'utiliser au moins en première approximation la loi de Schwarzschild avec $k = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p$. D'ailleurs p est très voisin de 1 sur les plaques Eastmann utilisées.

La relation (1) permet pour une radiation donnée de déterminer x connaissant d_1, d_2, d_3. Cette détermination est d'ailleurs assez précise car la fonction $\frac{\log (1 + y)}{\log y}$ varie très vite vers $y = 1$ et une erreur sur le premier membre n'introduit qu'une erreur δx faible.

Connaissant x, on en déduit le coefficient β cherché par l'une ou l'autre des relations :

$$\beta = \frac{d_1 - d_2}{\log kx} = \frac{d_1 - d_3}{\log \frac{1 + kx}{kx}} = \frac{d_2 - d_3}{\log (1 + kx)}. \qquad (2)$$

L'application des relations (1) et (2) aux divers accidents du spectre continu en dehors des bandes d'émission nous donne ainsi le coefficient β et le rapport $x = \frac{C_1}{C_2}$ des intensités du fond continu sur les poses 1 et 2, rapport qui reste constant dans une région spectrale assez large.

Rapport des intensités moyennes d'une même bande au cours des deux poses successives. — Passons maintenant à l'étude de l'une des bandes, 3 914 Å par exemple, d'intensités moyennes B_1, B_2 sur les poses 1 et 2. En traçant le fond continu aux environs de 3 914 Å on peut mesurer les déviations b_1, b_2, c_1, c_2 au sommet et à la base de la bande et en déduire les rapports d'intensité par les relations :

$$\log\left(1 + \frac{B_1}{C_1}\right) = \frac{b_1 - c_1}{\beta} \qquad \log\left(1 + \frac{B_2}{C_2}\right) = \frac{b_2 - c_2}{\beta}. \tag{3}$$

Le rapport $\frac{B_1}{B_2}$ cherché s'en déduit immédiatement :

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{B_1/C_1}{B_2/C_2} \cdot x.$$

On remarquera que B_1/C_1 et B_2/C_2 vérifient les relations suivantes : posons $X = \frac{B_1 + C_1}{B_2 + C_2}$ connu d'après la relation $\frac{b_3 - b_2}{b_1 - b_2} = \frac{\log(1 + kx)}{\log kx}$ on a :

$$\frac{X}{x} = \frac{1 + B_1/C_1}{1 + B_2/C_2} \tag{4}$$

relation assez bien vérifiée sur les divers enregistrements dépouillés par cette méthode et qui permet de se rendre compte si le tracé des fonds continus est fait correctement.

Si la bande est faible sur l'une des poses, la deuxième par exemple, on peut négliger $\frac{B_2}{C_2}$ devant l'unité et obtenir une valeur approchée par défaut de $\frac{B_1}{C_1}$: $B_1/C_1 = \frac{X}{x} - 1$ sans qu'il soit besoin de tracer le fond continu sur la pose 1.

Mesures des rapports d'intensité. — Admettons que sur les poses 1 et 2 les bandes aient été suffisamment intenses pour qu'on ait pu calculer les rapports $(B_1/C_1)_{3914}$ et $(B_1/C_1)_{4278}$ par les relations (3) et (4). On en déduit aussitôt le rapport cherché par :

$$\frac{(B_1)_{3914}}{(B_1)_{4278}} = \frac{(B_1/C_1)_{3914}}{(B_1/C_1)_{4278}} \times \frac{(C_1)_{3914}}{(C_1)_{4278}}$$

le rapport des fonds continus étant donné par :

$$\log \frac{(C_1)_{3914}}{(C_1)_{4278}} = \frac{(c_1)_{4278} - (c_1)_{3914}}{\beta}.$$

En fait on obtient le rapport des intensités photographiques ; il restera à tenir compte des variations de sensibilité de la plaque et de l'absorption atmosphérique.

La méthode décrite est sujette, comme la précédente, aux erreurs dues au tracé du fond continu. Elle donne néanmoins des résultats cohérents lorsqu'on l'applique à des spectres où la densité du fond continu n'est pas trop forte mais où les bandes de N_2^+ sont bien visibles.

— NI 5 199 Å : *mesures photométriques.* — La raie 5 199 Å, généralement faible, se distingue mal du découpage solaire sur les enregistrements. Il aurait été illusoire dans ces conditions d'entreprendre des mesures d'intensité par comparaison à une source-étalon. On s'est contenté, sur chaque plaque, de prendre un ou plusieurs spectres de gradation qui vont nous permettre d'évaluer, sur les meilleurs spectres, le rapport des intensités de la raie 5 199 Å et de la raie verte de l'oxygène 5 577 Å.

Spectres de gradation. — Les spectres de gradation sont obtenus à l'aide du photomètre à pénombre installé à l'Observatoire de Haute-Provence et mis au point par Barbier [17].

On utilise comme source une lampe à hélium éclairant un diffuseur de plâtre placé devant la fente largement ouverte du spectrographe d'étalonnage (en quartz). Ce dernier est muni d'un diaphragme à contour doublement exponentiel placé entre la fente et l'objectif du collimateur.

Les images monochromatiques de la source sont dégradées dans la direction ox perpendiculaire à la dispersion et l'éclairement suit la loi exponentielle :

$$I = k_1 . e^x + k_2.$$

Les courbes d'étalonnage :

$$x_\lambda = f(\log I)$$

ont été tracées une fois pour toutes pour diverses longueurs d'onde.

Dépouillement des enregistrements. — Les spectres d'étalonnage des raies 5 016 Å et 5 875 Å de He sont passés au microphotomètre enregistreur Chalonge suivant la direction dégradée ox. L'image d'un fil métallique tendu au milieu de la fente fournit sur les enregistrements une origine des abscisses. La mesure des déviations $d = g(x)$ permet de déduire des courbes d'étalonnage, la courbe de gradation $d = h$ (log I) pour les deux longueurs d'onde.

Sur les enregistrements du spectre du ciel, on trace le fond continu au voisinage de 5 199 Å et la mesure des déviations correspondant au

sommet et à la base de la raie permet de déterminer son intensité dans une échelle arbitraire.

Lorsqu'on se propose de mesurer le rapport des intensités des raies 5 577 Å et 5 199 Å, on constate que, la raie verte étant souvent surexposée, la déviation correspondante du microphotomètre est trop faible pour qu'on puisse en déduire l'intensité de la raie.

Pour tourner cette difficulté, on a placé sur une moitié de la fente du spectrographe une plaquette absorbante (en fait un coin photométrique dont la direction dégradée est perpendiculaire à la fente). La densité de cette plaquette est telle que l'intensité de la raie 5 577 Å sur le spectre du ciel affaibli soit mesurable avec précision.

La mesure se fait en deux temps. On commence par mesurer le rapport des intensités des raies 5 199 Å et 5 577 Å affaiblie. On détermine ensuite l'affaiblissement produit par le coin, par exemple sur les enregistrements des deux spectres du ciel (direct et affaibli) auxquels on superpose un spectre de comparaison de He, ou encore à l'aide de spectres continus auxiliaires.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre, on envisagera successivement le premier système négatif de N_2^+ et la raie de NI 5 199 Å, en essayant de préciser la fréquence, la durée, l'intensité et l'altitude de ces émissions.

1° L'émission des bandes de N_2^+ au crépuscule.

FRÉQUENCE D'APPARITION ; RÉSULTATS STATISTIQUES. — Les résultats statistiques portent sur 98 soirées ou matinées d'observation près de l'horizon, faites dans de bonnes conditions atmosphériques et expérimentales. Sur celles-ci nous devons en éliminer 26 faites la lune étant levée. Le spectre continu de la lune diffusé par l'atmosphère masque en effet les bandes de l'azote.

Il nous reste 72 soirées ou matinées d'observation qui se décomposent comme suit (tableau II) pour chaque série de spectres :

TABLEAU II

Spectrographe 1 (hauteur visée $h = 17°33'$)			
4 278 Å (0-1) certain . . .	22	Fréquence d'apparition	0,55
probable . . .	5		0,68
absent. . . .	13		
	40		

Spectrographes 2, 3, 4	2	3	4	Total
Hauteur visée h	12°14′	16°49′	15°	
3 914 Å (0-0) présent	12	6	10	28
3 914 Å (0-0) absent.	2	0	2	4
Nombre total d'observations . .	14	6	12	32
Fréquence d'apparition de la bande (0-0)	0,86	1	0,84	0,87

Le spectrographe 1, à prisme de flint, absorbe fortement la bande 3 914 Å (0-0), la plus intense du système. Ce n'est qu'exceptionnellement (fig. 1) qu'on l'observe avec cet instrument. La statis-

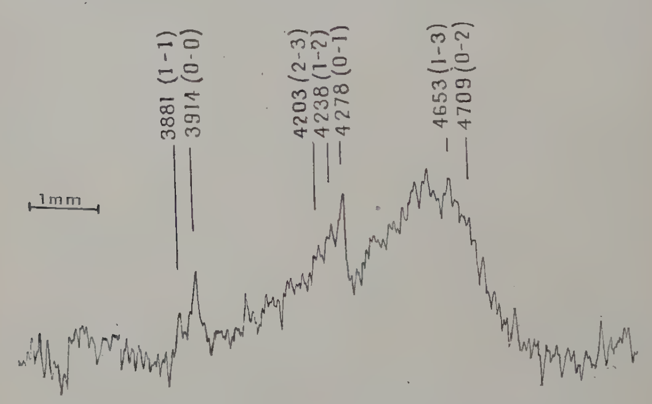


Fig. 1. — Enregistrement d'un spectre du 22-9-46 (spectrographe 1, $h = 17°33'$, pose de 20 minutes). $Z_1 = 95$ km., $Z_2 = 144$ km.

tique porte alors sur la bande 4 278 Å (0-1) théoriquement environ trois fois moins intense que 3 914 Å. D'autre part, 4 278 Å échappe plus facilement à l'observation du fait que cette bande se situe dans une région spectrale où la lumière solaire diffusée est plus intense.

On s'explique ainsi que la fréquence trouvée avec le spectrographe 1 soit trop faible.

On peut conclure néanmoins de ces résultats que l'excitation des bandes de N_2^+ au crépuscule est un phénomène *à peu près quotidien*.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus indépendamment par Swings et Nicolet [9]. Ces auteurs qui ont étudié plus fréquemment

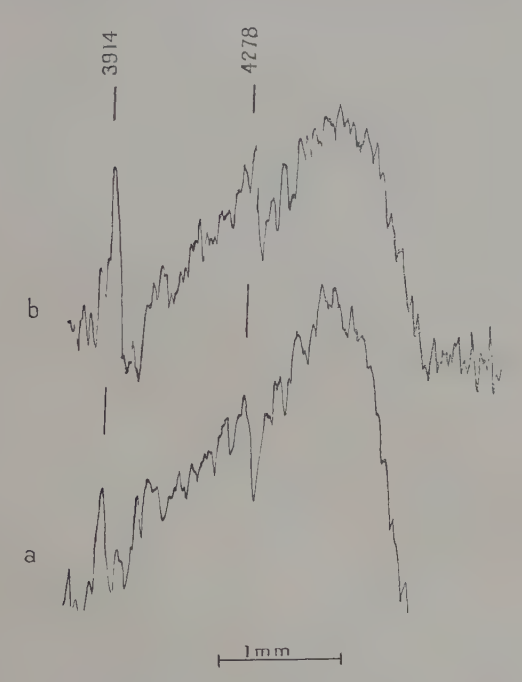


Fig. 2. — Enregistrements de spectres du 7-8-47 et du 10-8-47 (spectrographe 2, $h = 12°14'$).
a : 7-8-47, pose 20 minutes, $Z_1 = 85$ km., $Z_2 = 117$ km.
b : 10-8-47, pose 20 minutes, $Z_1 = 87$ km., $Z_2 = 122$ km.

les bandes avant le lever du soleil n'ont pas trouvé de dissymétrie entre l'excitation du soir et celle du matin. Il en est de même dans le cas de mes observations qui ont porté plus souvent sur le crépuscule du soir.

Structure des bandes. — Bien que les spectrographes utilisés aient des dispersions assez faibles, la structure des bandes est bien visible sur un certain nombre de clichés à bandes intenses.

Le tableau III donne les longueurs d'onde des maxima d'intensité mesurés sur ceux-ci. La précision ne dépasse pas 1 à 2 Å.

TABLEAU III

Spectrographe 1				Spectro. 2			Spectro. 3	Spectro. 4		λ théorique $v' - v''$ arête
22-9 46	20 6 47	23-6 47	18-7 47	31-8 46	10-8 47	9-9 47	12-3 48	22-2 49	22-3 49	
4 709										P 0-2 4 709
4 653										P 1-3 4 652
4 278 4 265	4 274	4 275 4 262	4 277 4 263	4 277 4 261	4 278 4 261	4 276 4 268	4 267			P 0-1 4 278 R
4 238 4 225	4 238 4 232	4 235 4 231	4 238	4 237	4 237 4 230	4 238 4 230	4 237			P 1-2 4 236 R
4 203	4 200	4 202	4 204		4 201					P 2-3 4 199
3 913 3 903				3 913 3 896	3 913 3 897	3 914 3 900	3 913	3 913 3 903	3 912 3 901	P 0-0 3 914 R
3 881					3 883		3 886 3 870	3 887 3 866	3 886 3 874	P 1-1 3 884 R
							3 861	3 855	3 859	P 2-2 3 858
									3 839?	P 3-3 3 835

Sur les meilleures poses de la série 1, on distingue la séquence 0-1, 1-2, 2-3. Sur deux spectres d'intensité exceptionnelle du 22 octobre 1946 apparaissent également les bandes 0-2 et 1-3 (fig. 1).

Sur les séries 2, 3 et 4 (optique de quartz ou d'uviol), on peut résoudre la séquence 0-0, 1-1, 2-2 (fig. 2, 3, 4 et 5). La dispersion étant faible, les bandes 1-1 et 2-2 apparaissent sur les enregistrements sous forme de maxima secondaires ou de bosses élargissant la bande 0-0 du côté des courtes longueurs d'onde et qui se retrouvent sur la plupart des spectres.

Les branches R se manifestent également sous cette forme. Bien

que de ce fait leur position ne soit pas déterminée avec précision on peut s'en servir pour évaluer la température de rotation. L'intensité des raies de rotation étant donnée par la formule classique :

$$I = m \cdot e^{\frac{B'}{0{,}7T} \cdot m \cdot (m+1)} \qquad \begin{cases} R \; m > 0 \\ P \; m < 0 \end{cases}$$

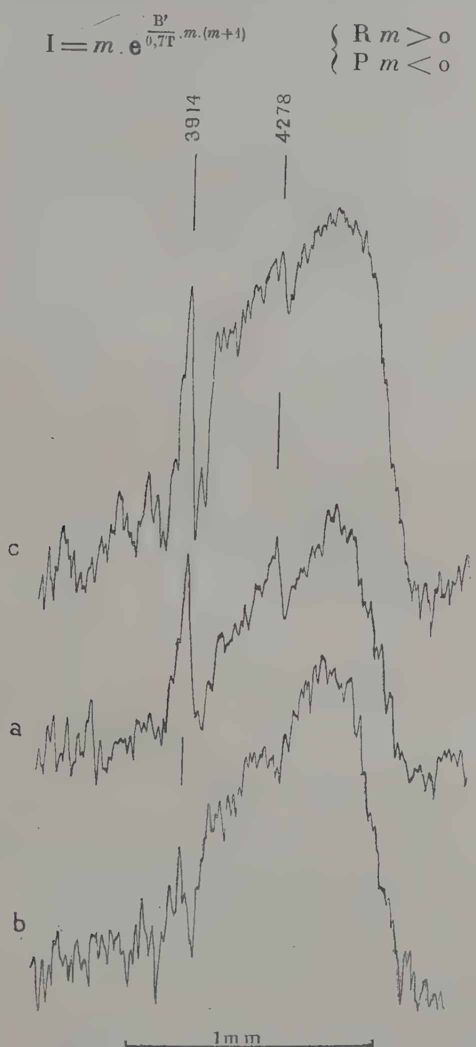


Fig. 3. — Enregistrements des spectres du 12-3-48 (spectrographe 3, $h = 16°49'$).

a : 1re pose de 10 minutes, $Z_1 = 101$ km., $Z_2 = 125$ km.
b : 2e pose de 20 minutes, $Z_1 = 126$ km., $Z_2 = 181$ km.
c : superposition.

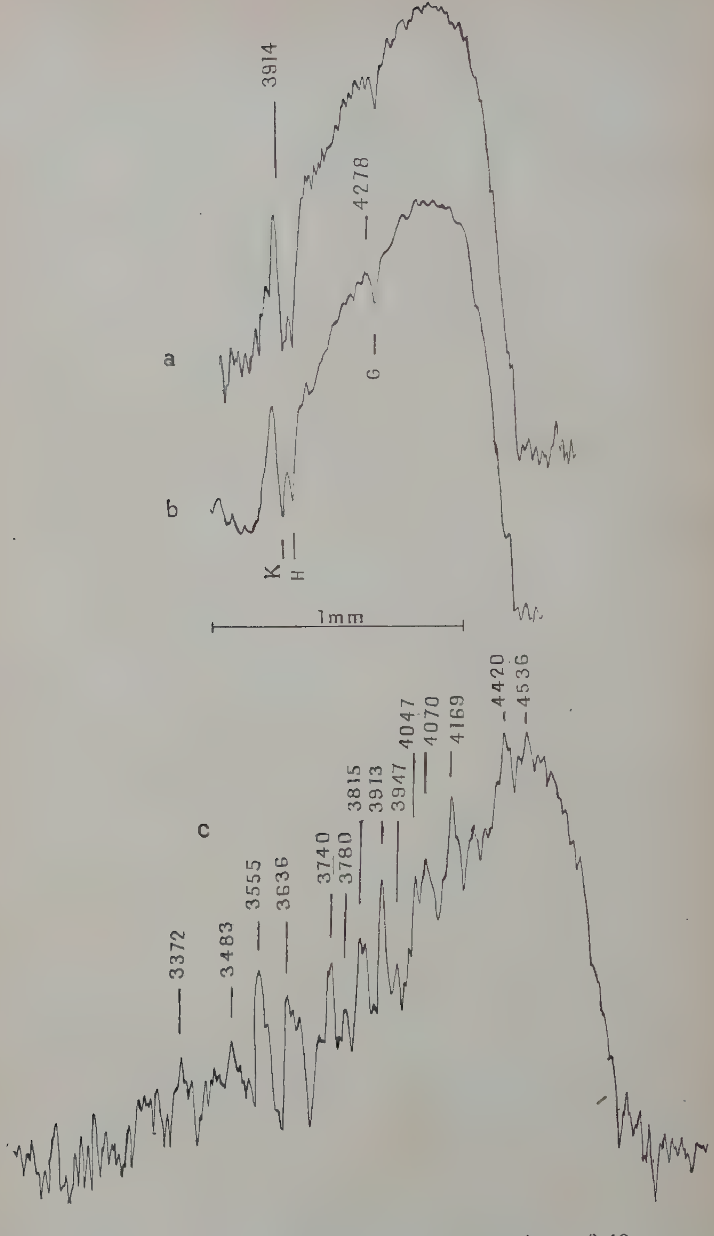
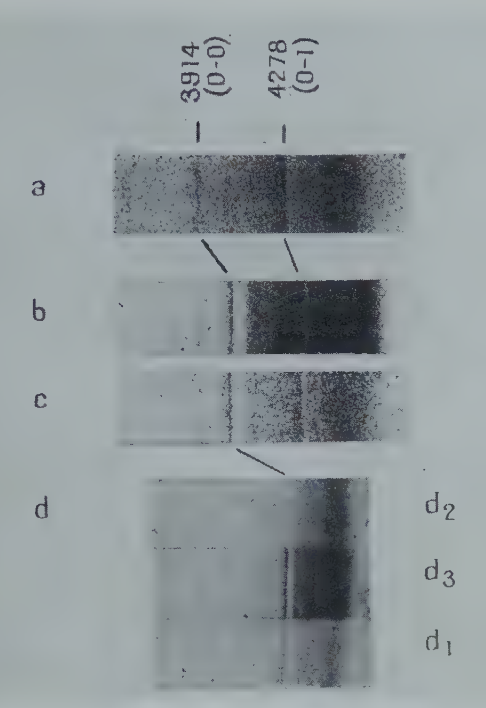


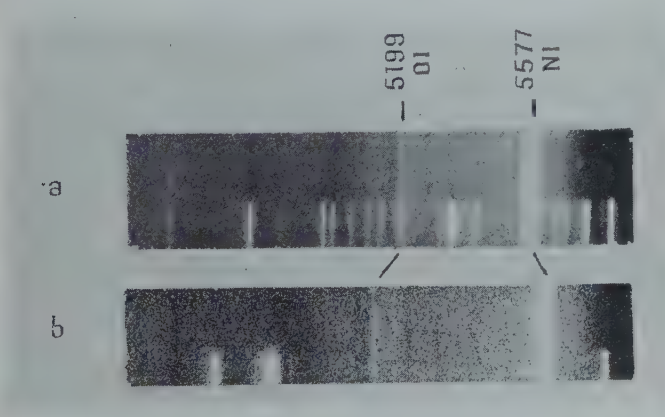
Fig. 4. — Enregistrements des spectres du 11-3-48 (spectrographe 3, $h = 11°46'$).

a : 1re pose de 8 minutes, $Z_1 = 89$ km., $Z_2 = 106$ km.
b : 2e pose de 65 minutes, $Z_1 = 112$ km.
c : 3e pose de 8 heures 20 minutes (ciel nocturne).



Bandes du 1er système négatif de N_2^+ au crépuscule du soir.

a : 22-9-46. Spectro. 1 ; pose 20 minutes, 95 à 144 km.
b : 7-8-47. » 2 ; » 20 minutes, 85 à 127 km.
c : 10-8-47. » 2 ; » 20 minutes, 87 à 122 km.
d : 11-3-48. » 3 ; 2 poses successives.
d_1 (8 minutes, 89 à 106 km), d_2 (65 minutes, 106 à 180 km) et superposition d_3.



Raie 5199 Å de NI au crépuscule :
a : 11 et 12-8-51. Crépuscules du matin et nuits. Pose 6 heures (U_1 = — 12°).
b : 23-6-52. Crépuscule du soir. Pose 62 minutes (— 12 à — 18°).

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

(B′ : constante de rotation au niveau supérieur ; T : température d'équilibre).

La température de rotation qui vérifie $\frac{dI}{dm} = 0$ a pour expression :

$$T = \frac{B'}{0{,}7} m.(2m+1) = 2{,}963\, m.(2m+1).$$

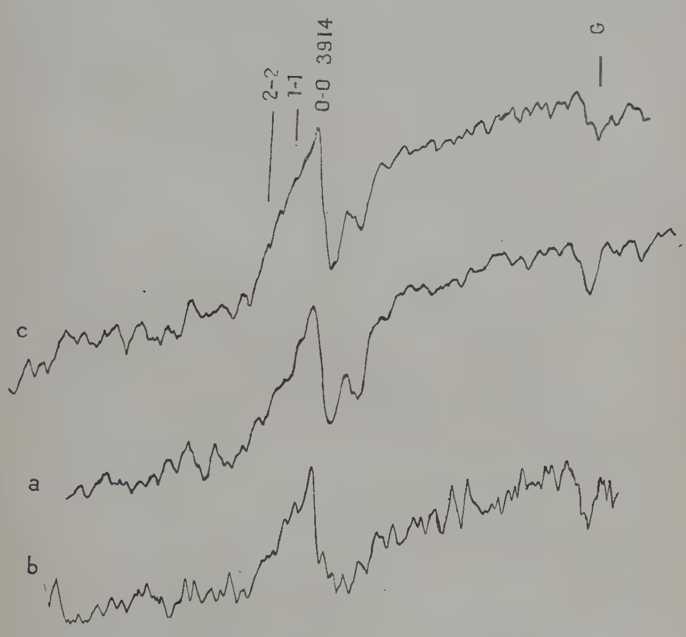


Fig. 5. — Enregistrements des spectres du 22-3-49 (spectrographe 4, $h = 15^o$).

a : 1re pose de 10 minutes, $Z_1 = 89$ km., $Z_2 = 113$ km.
b : 2e pose de 26 minutes, $Z_1 = 113$ km., $Z_2 = 180$ km.
c : superposition.

Pour déterminer le nombre quantique de rotation *m*, on a comparé l'écart théorique $\Delta\nu = 2(B' + B'')m$ des raies des branches P et R avec l'écart expérimental qui peut être pris égal à :

$\Delta\nu = 72$ cm^{-1} 0-0 { P 3 913 Å, R 3 902 } 1-1 { P 4 278 A, R 4 265 }

ce qui nous conduit à $m = 8$, $T = 400^o$ K.

La température de rotation trouvée est nettement plus forte que celle donnée par Vegard [18] (aurores septentrionales : $T = 220^o$ K) et par J. Cabannes et J. Dufay [19] (230° K). En fait notre détermina-

tion est peu précise, une erreur de 1 Å sur la position du maximum de la branche R entraînant une erreur d'environ 100° sur T. Il se peut d'ailleurs, comme on le signalera plus loin, que la branche R soit déformée par la superposition du spectre solaire.

Signalons pour finir que Barbier [20] a émis l'hypothèse que le maximum observé vers 3 900 Å pourrait être attribué à la bande $2\Sigma^- \rightarrow 2\Pi$ de la molécule CH.

Répartition des intensités. — Le tableau IV rassemble les résultats obtenus sur les meilleurs clichés par l'une ou l'autre méthode photométrique exposée plus haut.

Tableau IV

Crépuscule du soir		3 914 P	0-0 R	3 884 1-1 P	4 278 P	0-1 R	4 237 1-2 P	4 200 2-3 P
1re méthode	7-8-47 (fig. 2)	100			18 (29)			
	10-8-47 (fig. 2)	100	29	18	25 (42)	17 (26)	8 (13)	
	9-9-47	100			27 (45)			
2e méthode	12-3-48 (fig. 3)	100	32	20	32 (48)	18 (27)		
	22-3-49 (fig 5)	100	36	22	32 (50)			
Moyenne		100	33	20	27	17	8	
Aurores septentrionales (Vegard) . .		100		5	50	26	12	5
Aurores de basse latitude (Barbier) . .		100		31	25		18	12

Afin de comparer les divers spectres on a pris égale à 100 l'intensité de la bande 3 914 Å. On peut remarquer que la méthode de

Schwarzschild (1re) et la méthode de superposition (2e) conduisent à des résultats concordants bien que leurs principes soient très différents.

On a reporté sur le tableau les intensités photographiques I (chiffres entre parenthèses) et les intensités vraies I_0 pour lesquelles on a tenu compte de la courbe de sensibilité des plaques et de l'absorption atmosphérique. Les coefficients de transmission $T = \frac{I}{I_0}$ ont été calculés par la formule de Rayleigh-Cabannes :

$$D = -\log T = 3{,}024 \,.\, 10^7 \,.\, f(\lambda) \,.\, n_0^{-1} \,.\, \frac{p_z}{p_0} \,.\, M(\zeta)$$

avec :

$$f(\lambda) = (\mu^2 - 1)^2 \,.\, \lambda^{-4}$$

et :

$$M(\zeta) = \sec.\, \zeta - 0{,}00084 \,.\, \sec^3 (\zeta)$$

(ζ : distance zénithale de la direction visée).

Le coefficient 3,024 est obtenu en assimilant l'air à un gaz formé d'une seule espèce de molécules dont la dépolarisation serait 0,031 [21]. Les corrections ainsi calculées sont importantes.

A titre indicatif, on a reporté sur les deux dernières lignes du tableau les mesures de Vegard [18] concernant les aurores septentrionales et celles de Barbier [22] relatives aux aurores de basse latitude. On notera que, tout au moins en ce qui concerne le rapport des intensités des bandes 3 914 Å et 4 278 Å, mes résultats sont plus voisins de ceux de Barbier que de ceux de Végard. On reviendra plus loin sur ce sujet.

Notons pour finir que les clichés du 22 septembre 1946 (fig. 1), dépourvus malheureusement d'étalonnage, montraient des bandes très fortes dont la répartition d'intensité rappelait celles que l'on observe sur les spectres d'aurores de basse latitude ou encore d'aurores bleues éclairées par le soleil [23]. La bande 3 914 Å apparaissait encore faiblement, quoique très absorbée par le gros prisme de flint sur une pose commencée à la fin du crépuscule astronomique. Le phénomène observé était donc très exceptionnel.

Variations d'intensité, relations avec l'agitation magnétique. — Si les bandes négatives de l'azote apparaissent à chaque crépuscule, *leur intensité peut subir d'importantes fluctuations*. Un examen visuel des spectres de la série 1, la plus longue, le révèle lorsqu'on compare des clichés pris dans des conditions très semblables (même hauteur visée h, même dépression solaire en début et en fin de pose, ciels également purs).

Sur les spectres de la série 2, la méthode photométrique de Schwarzshil-Barbier nous a permis de mesurer ces variations. Bien

entendu, on ne peut comparer entre eux que les chiffres obtenus sur des clichés pris dans des conditions suffisamment comparables. Voici par exemple (tableau V) ce que l'on obtient avec les trois meilleurs clichés de la série :

TABLEAU V

Date	0-0 3 914 Å	0-1 4 278 Å
7-8-47	B/i = 0,23	0,07
10-8-47	0,33	0,14
9-9-47	0,24	0,11

Les intensités observées le 7 juillet 1947 (fig. 2) et le 9 septembre 1947 peuvent être considérées comme moyennes. Celles du 10 août 1947 (fig. 2) sont parmi les plus fortes observées.

De telles variations ne peuvent être dues à des changements d'absorption atmosphérique. Or l'un de mes premiers clichés, celui du 22 septembre 1946 sur lequel les bandes de N_2^+ ont une intensité exceptionnelle très rarement retrouvée depuis a été pris au cours d'un fort orage magnétique observé dans le monde entier. Ceci m'a conduit à chercher à relier l'intensité des bandes aux variations du caractère magnétique. Voici la liste des principales coïncidences observées :

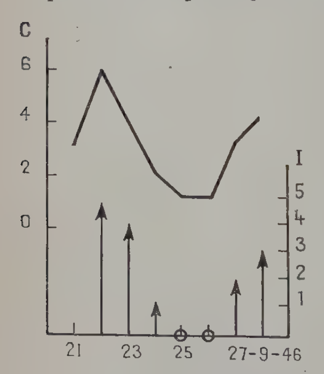


Fig. 6. — Intensité des bandes de N_2^+ et caractère magnétique C (septembre 1946).

— *Série des spectres du 21 septembre 1946 au 28 septembre 1946* [24]. — Durant cette période de sept soirées consécutives d'observation, l'intensité des bandes varie parallèlement à l'agitation magnétique comme on le voit sur la figure 6. L'intensité des bandes est évaluée de 0 à 5 suivant une échelle arbitraire. La courbe donne le caractère magnétique C (échelle française de 0 à 7, Chambon-la-forêt).

Le 22 septembre 1946 les bandes observées (fig. 1) sont plus intenses que celles photographiées avec le même spectrographe au cours des

aurores de basse latitude du 1er mars 1941 et du 18 septembre 1941. Mais elles disparaissent ou s'affaiblissent considérablement après le crépuscule contrairement à ce qui se passe au cours des aurores.

Notons également que des aurores polaires ont été observées en Norvège les 21, 22, 23 et 29 septembre 1946.

— *Spectre du 18 avril 1947 :* la bande 4 278 Å est bien visible au crépuscule. Une aurore polaire a été observée la veille à l'Observatoire de Haute-Provence [25].

— *Spectre du 18 juillet 1947 :* 4 278 Å très intense. Un orage ionosphérique [26] est signalé du 17 juillet à 24 heures au 19 juillet à 12 heures (C = 4).

— *Série de spectres de février-mars 1949* [27] (fig. 7) : le cliché du 22 février 1949 malheureusement isolé, révèle des bandes intenses.

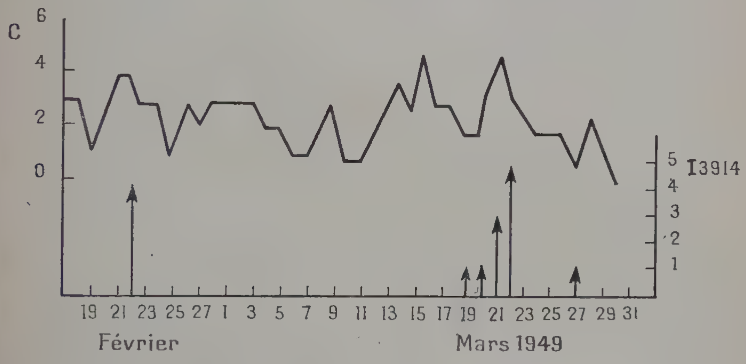


Fig. 7. — Intensité des bandes de N_2^+ et caractère magnétique C (février-mars 1949).

Un petit orage ionosphérique à début assez brusque est signalé le même jour (C = 4).

En mars 1949, nous disposons d'une suite continue de spectres du 19 mars au 29 mars. Les bandes sont faibles les 19, 20 et 27 mars. Par contre, le cliché crépusculaire du 22 mars 1949 montre des bandes très intenses (fig. 5).

Corrélativement on observe une situation magnétique agitée durant cette période de deux jours. Une perturbation ionosphérique à début brusque a lieu le 21 mars 1949 à 21 h. 26 TU et est suivie d'une perturbation importante (C = 5) le 22 mars 1949.

Ces quelques exemples tendent à prouver qu'un renforcement des bandes de N_2^+ au crépuscule est souvent accompagné d'une forte agitation magnétique.

Pour mieux préciser les relations entre ces deux phénomènes, on peut évaluer le coefficient de corrélation entre le caractère magnéti-

que C et l'intensité I des bandes évaluée de o à 5. On obtient ainsi pour 40 soirées d'observation (série 1) :

$$R = +0,55 \pm 0,10.$$

On observe, d'autre part, que l'intensité moyenne des bandes, à peu près constante tant que C est ≤ 3, augmente à partir de $C = 4$ (fig. 8).

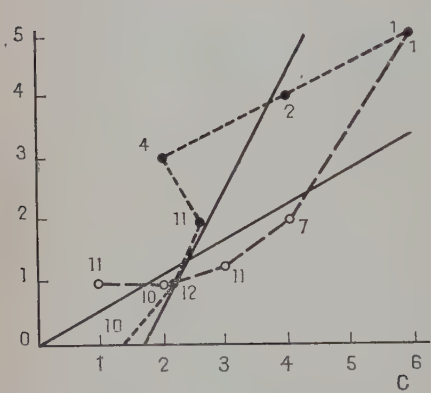


Fig. 8. — Corrélation entre le caractère magnétique C et l'intensité des bandes I. Droites de régression et moyennes partielles.

Il semble donc nécessaire que C dépasse un certain seuil pour que soit observé un renforcement des bandes de N_2^+. On notera qu'un résultat analogue avait été obtenu par J. Dufay et Tcheng Mao-Lin [28] sur l'intensité de la raie 6 300 Å de OI pendant la nuit.

On doit cependant remarquer qu'il nous est arrivé d'observer le renforcement des bandes de N_2^+ en l'absence d'agitation magnétique. C'est le cas des observations du 20 juin 1947 et du 14 juillet 1947, bien qu'aux mêmes dates on ait signalé [26] un renforcement de la couche E sporadique. C'est également le cas des clichés du 10 août 1947 (fig. 2) et du 12 mars 1948. L'intensité des bandes de N_2^+ n'est donc pas liée exclusivement aux phénomènes magnétiques.

Persistance possible des bandes négatives pendant la nuit. — Les bandes négatives disparaissent en général avant la fin du crépuscule. Cependant le spectre du ciel nocturne montre constamment (fig. 4) une bande dégradée vers le violet dont la position coïncide pratiquement avec la bande (0-0) du système négatif et qu'on a d'abord attribuée à celui-ci. Barbier [29] l'identifie maintenant à la bande (4-3), la plus forte, de son système Y. Mais j'observe que l'intensité de cette bande varie beaucoup d'une nuit à l'autre. Elle est tout à fait proéminente lorsqu'au crépuscule précédent la bande 3 914 Å était très intense (exemple : pose de 2 heures du 22 février 1949 et de 7 heures 35 minutes du 22 mars 1949). Sur le cliché nocturne du 22 février 1949 on mesure également vers 3 578 Å, près de la forte bande 3 555 Å de Herzberg, une radiation moins forte qui est absente ou très faible sur

les autres spectrogrammes. Il s'agit probablement de la bande 1-0 du système de N_2^+ (3 581 Å).

Ainsi, lorsque l'excitation crépusculaire des bandes de N_2^+ est très forte, elle persiste très affaiblie pendant la nuit. Il peut alors s'agir d'un phénomène à rapprocher d'une activité aurorale.

On peut aussi se demander si la bande 3 914 Å, observée chaque nuit, n'appartient pas au système négatif de N_2^+ plutôt qu'au système Y de Barbier.

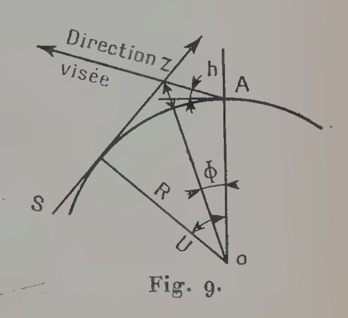


Fig. 9.

Altitude apparente de l'émission. — Au cours de chaque crépuscule, on a pris généralement plusieurs spectres et calculé pour chacun d'eux les dépressions solaires au début et à la fin de la pose. Afin de pouvoir rendre comparables des observations faites à des hauteurs h au-dessus de l'horizon légèrement différentes ($10^0 < h < 20^0$), on en a déduit l'altitude (dans la direction visée) des couches atmosphériques éclairées par le soleil au cours des poses. On appellera cette altitude Z *l'altitude apparente de l'émission*. Elle est donnée par :

$$1 + \frac{Z}{R} = \sec.(U - \Phi) \qquad \text{avec} \qquad \operatorname{tg} \Phi = \frac{1 - \cos U}{\operatorname{tg} h + \sin U} \quad \text{(fig. 9).}$$

Ces formules négligent la réfraction atmosphérique. On est en droit de le faire car, comme on le verra plus loin, les rayons tangents à la terre sont en fait arrêtés par une *couche-écran* dont l'épaisseur est d'au moins quelques kilomètres.

A chaque spectre sont donc associées les altitudes apparentes Z_1 et Z_2 en début et en fin de pose. La figure 10 représente la fréquence d'apparition des bandes en fonction de Z_1 (altitude du point de rencontre de la ligne de visée avec le rayon solaire tangent à la terre en début de pose s'il s'agit du crépuscule du soir). L'erreur à craindre dans la détermination de Z_1 étant de l'ordre de 5 km., on a classé les altitudes Z_1 de 10 en 10 km. On a également représenté la fréquence d'apparition des bandes en fonction de l'altitude apparente Z_2 en fin de pose. Cette statistique repose sur 257 spectrogrammes.

Ce graphique fait ressortir un très net maximum de la fréquence d'apparition pour une altitude $Z_1 = 90$ km. Puis cette fréquence diminue lentement et devient négligeable vers $Z_1 = 125$ km. Sur des poses commencées à des altitudes supérieures les bandes ne se montrent que très exceptionnellement et dans ce cas elles ont une intensité particulièrement forte au cours du crépuscule (exemple : 22 septembre 1946, $Z_1 = 144$ km. (fig. 1) ; 10 août 1947, $Z_1 = 127$ km. (fig. 2).

On peut suivre avec plus de précision l'apparition et la disparition des bandes de N_2^+ au crépuscule en utilisant les clichés pris avec les spectrographes 3 et 4. Avec ces instruments très lumineux la bande 3 914 Å peut apparaître sur des poses de moins de 10 minutes.

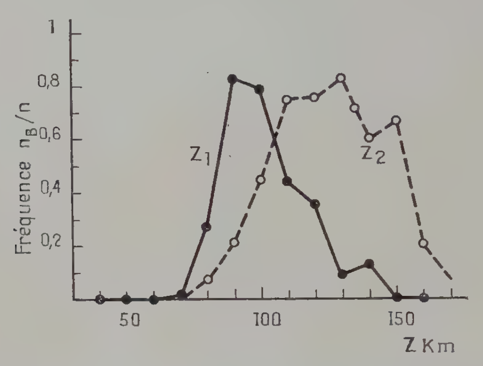


Fig. 10. — Fréquence n_B/n d'apparition des bandes de N_2^+ en fonction de l'altitude apparente Z.

Le tableau VI donne les résultats photométriques obtenus sur quatre bons clichés de ces séries par la méthode de superposition :

TABLEAU VI

Date (crépuscule du soir)	10-3-48		11-3-48 (fig. 4)		12-3-48 (fig. 5)		22-3-49 (fig. 5)	
Spectre	1	2	1	2	1	2	1	2
Pose (minutes)	7,5	22,5	8	65	10	20	10	26
Z_1 km	81	89	89	112	101	126	89	113
Z_2 km	89	142	106	180	125	> 180	113	> 180
L_{C1}/L_{C2}	1,34		1,15		0,75		3,6	
L_{B1}/L_{B2}	0,10		0,70		28		3	
B_1/B_2	0,3		4,9		55		6,5	

Pour chacun de ces clichés, deux spectres successifs (numérotés 1 et 2) ont été pris. Le tableau donne les altitudes apparentes Z_1 et Z_2 en début et en fin de pose, le rapport des luminations $\int idt$ du fond continu (L_C) et de la bande 3 914 Å (L_B) ainsi que le rapport des intensités moyennes $\frac{1}{t}\int idt$ de 3 914 Å au cours des deux poses successives (B_1/B_2). Les résultats sont illustrés par la figure 11.

Les clichés du 10 mars 1948 et du 12 mars 1948 sont particulièrement intéressants. Sur le premier, en effet, 3 914 Å n'apparaît pratiquement pas sur la pose 1, soit pour $Z < 90$ km. Sur celui du 12 mars 1948 (fig. 3) la bande 3 914 Å a à peu près disparu sur la pose 2, soit

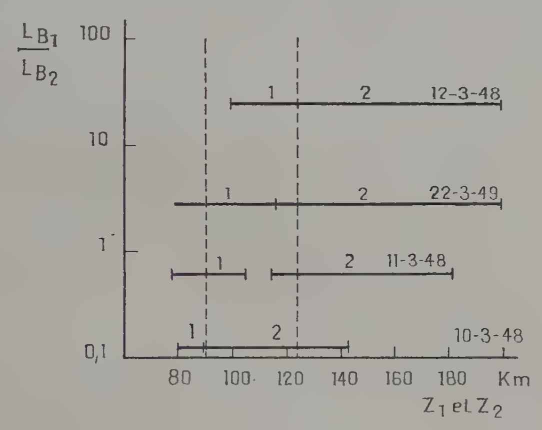


Fig. 11.

pour $Z > 125$ km. Au contraire sur les deux autres clichés la bande 3 914 Å a produit sensiblement la même lumination sur les deux poses consécutives comme si le centre de gravité de l'émission correspondait à une altitude apparente voisine de 110 km.

Il semble donc qu'au cours du crépuscule l'émission de N_2^+ n'apparaisse que dans un intervalle de temps assez court correspondant à des altitudes apparentes comprises entre 90 et 125 km., le maximum de l'émission se produisant pour $Z = 110$ km. Il peut arriver que l'émission se prolonge pour des altitudes bien plus élevées mais elle a alors une intensité bien moindre.

Il ne faut pas attacher trop d'importance au fait qu'on ne puisse observer N_2^+ au-dessous de $Z = 90$ km. Les bandes sont certainement masquées par le spectre continu intense et pourraient sans doute être observées pour des dépressions solaires plus faibles avec un spectrographe plus dispersif (en fait on les a photographiées pour $Z_1 = 73$ km.

un soir où elles étaient particulièrement intenses : 22 septembre 1946).

Par contre la disparition habituelle des bandes au-dessus de $Z_1 = 125$ km. est plus significative.

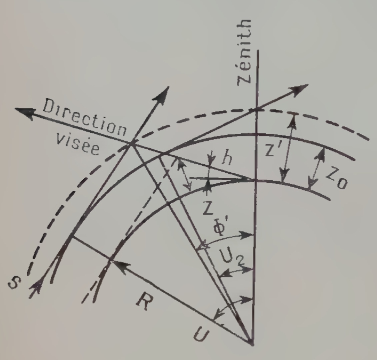


Fig. 12.

Altitude vraie de l'émission, observation des bandes au zénith. — *Principe.* — L'altitude apparente Z correspondant à la rencontre de la ligne de visée avec les rayons solaires tangents à la terre ne constitue qu'une limite inférieure de l'altitude réelle d'émission dont elle peut différer beaucoup.

Si, en effet, on admet que l'excitation est due aux rayons solaires traversant l'atmosphère tangentiellement à une *couche-écran* dont l'épaisseur Z_0 dépend du mécanisme d'excitation, on obtient pour l'altitude vraie Z' l'expression :

$$1 + \frac{Z'}{R} = \left(1 + \frac{Z_0}{R}\right) . \sec\,(U - \Phi')$$

avec :

$$\operatorname{tg} \Phi' = \frac{1 + \frac{Z_0}{R} - \cos U}{\left(1 + \frac{Z_0}{R}\right) \operatorname{tg} h + \sin U} \quad \text{(fig. 12).}$$

Comme on le voit sur la figure 13 où l'on a construit le réseau de courbes $Z' = f(Z)$ pour diverses valeurs de Z_0, les courbes obtenues dépendent peu de h pour $10° < h < 20°$.

Pour évaluer simultanément l'altitude apparente et l'altitude vraie, il est nécessaire de disposer d'observations faites à deux hauteurs bien différentes (au zénith et près de l'horizon) ; cette méthode, utilisée par Vegard [30] et J. Dufay [31] à propos de la luminescence crépusculaire du sodium peut donner ainsi, en même temps que l'épaisseur Z_0 de la couche-écran, des renseignements sur le mode d'excitation.

Si, en effet, U_h et U_Z sont les dépressions solaires correspondant à l'observation de N_2^+ à l'horizon (hauteur h) et au zénith, on a :

$$\frac{Z_0}{R} = \frac{\operatorname{tg} \Phi' (\sin U_h + \operatorname{tg} h) - (1 - \cos U_h)}{1 - \operatorname{tg} h . \operatorname{tg} \Phi'}$$

avec :

$$\Phi' = U_h - U_Z$$

Z'km
300 Km
200
100
20
$Z_0=0$
300
200
100
100 200
Z km
——— h = 20°
- - - - h = 10°
300 Km
250
200
150
100
20
$Z_0=0$
(1)
(2)
Z = 125 km
Z = 90 km
6 8 10 12 14 16 18°
U_Z
Z'km
300
200
100
(1) 11-3-48
(2) 12-3-48

Fig. 13.

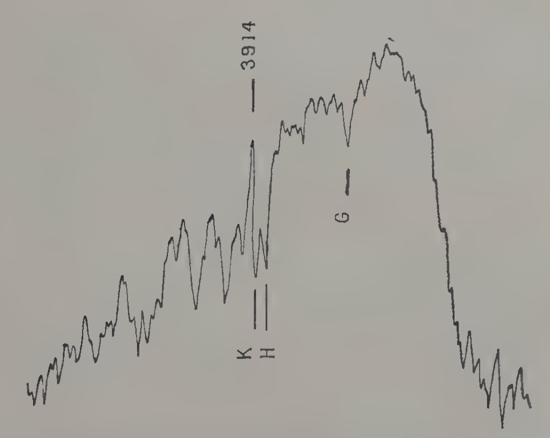


Fig. 14. — Enregistrement d'un spectre du 21-3-48 (spectrographe 3, observation au zénith au cours du crépuscule du matin). Pose de 10 minutes, $(U_Z)_1 = 11°78$, $(U_Z)_2 = 10°10$.

et :

$$\frac{Z'}{R} = \left(1 + \frac{Z_0}{R}\right) . \sec . U_Z - 1. \qquad (5)$$

La relation (5) est représentée par le graphique 13.

Observations. — L'observation des bandes au zénith est évidemment plus difficile car l'émission est plus fugitive et le fond continu intense plus gênant. J'ai pu néanmoins les obtenir sur quelques clichés (spectrographe 3) pris soit durant le crépuscule du soir, soit durant celui du matin. Mais la bande 3 914 Å est trop faible pour faire l'objet de mesures photométriques.

La détermination de U_Z reste imprécise. D'après les résultats reproduits sur le tableau VII, tirés des meilleurs clichés (fig. 14), on peut admettre que $U_Z > 10°$ sans pouvoir préciser plus.

TABLEAU VII

Date	Pose	$(U_Z)_1$	$(U_Z)_2$	Bande 3 914 Å
11-3-48 soir	5 min. 5 »	9°10 9°98	9°98 10°83	Absente. Douteuse.
13-3-48 matin	4 min. 2,5 »	9°98 9°30	9°30 8°96	Faible. Absente.
14-3-48 soir	7 min. 9 » 23 »	9°10 10°40 12°06	10°30 11°00 15°84	Douteuse. Faible. Absente.
21-3-48 matin (fig. 14)	20 min. 10 » 5 »	15°52 11°78 10°07	11°95 10°10 9°22	Faible. *Très nette*, forte. Absente.

Epaisseur de la couche-écran. — Voyons quelles sont les valeurs de Z_0 compatibles avec ce résultat provisoire. En reprenant la figure 13, on peut tracer sur celle-ci les courbes d'égale altitude apparente Z près de l'horizon ($h \cong 10$ à 20°). On définit ainsi une zone limitée à $Z = 90$ km. et $Z = 125$ km. à l'intérieur de laquelle l'observation des bandes au zénith doit être possible.

Si maintenant on admet que $U_Z > 10°$, on voit que la couche-écran ne peut avoir que quelques kilomètres d'épaisseur ($Z_0 = 20$ km.). L'altitude de l'émission serait ainsi à peine supérieure à son altitude

apparente et correspondrait à celle de la couche E. Malheureusement mes clichés pris au zénith ne sont ni assez nombreux ni assez probants pour qu'on puisse être très affirmatif.

2° L'émission de la raie 5199 Å de NI au crépuscule et la nuit.

IDENTIFICATION DE LA RAIE. — D'après de récents calculs d'Edlén (1), les deux composantes du doublet interdit $^4S - ^2D$ ont pour longueur d'onde :

$$^4S_{3/2} - ^2D_{3/2} : 5\,197,76 \text{ Å},$$
$$^4S_{3/2} - ^2D_{5/2} : 5\,200,17 \text{ Å}.$$

Si l'on utilise pour calculer le rapport d'intensité des deux composantes les probabilités de transition données par Pasternack [32], on obtient la longueur d'onde moyenne $\lambda = 5\,199,21$ Å. Les résultats des calculs plus récents de Ufford et Gilmore [33] nous conduisent à $\lambda = 5\,198,85$ Å.

Sur les 10 meilleurs spectres pris en 1950 dans les conditions indiquées plus loin on a mesuré la longueur d'onde moyenne :

$$\lambda = 5\,199,1 \pm 0,5 \text{ Å}.$$

Le dépouillement des clichés les plus intenses de 1951 nous donne de même :

$$\lambda = 5\,199,3 \pm 0,5 \text{ Å}.$$

L'accord de ces mesures avec les longueurs d'onde théoriques ne permet pas de douter de l'identification de la radiation observée avec la transition interdite $^4S - ^2D$ de NI.

CONDITIONS D'OBSERVATION. — Nous nous sommes attachés au cours de la première année d'observation à déterminer les conditions à réunir pour observer la raie 5 199 Å.

De mai 1950 à août 1951, 50 clichés pris dans de bonnes conditions atmosphériques (la plupart en été) ont été réunis. Les résultats obtenus avec cette série de spectres sont réunis sur le tableau VIII. Les clichés sont classés d'après la valeur de la dépression solaire U_1 (au début des poses du soir) ou U_2 (à la fin des poses du matin). L'intensité de la raie 5 199 Å est évaluée de 1 à 5.

(1) Communication privée.

TABLEAU VIII

Dépression solaire		Raie absente	Raie douteuse	Raie présente intensité 1	2	3	4	5	Raie visible Total	Nombre total spectre	Fréquence d'apparition
Crépuscule du soir	$U_1 < 11°4$	9	3	1	0	0	0	0	1	13	0,08
	$11°6 < U_1 < 13°3$	0	0	5	1	2	6	0	14	14	1
	$13°6 < U_1 < 16°$	2	0	1	1	0	0	0	2	4	0,50
Nuit U_1 et $U_2 > 18°$		8	0	1	2	0	0	0	3	11	0,27
Crépuscule du matin	$16°4 > U_2 > 14°6$	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0
	$U_2 \sim 12°$	0	0	1	0	0	0	1	2	2	1
	$11°4 > U_2 > 8°5$	3	0	1	0	0	0	0	1	4	0,25
Total		24	3	10	4	2	6	1	23	50	—

Les résultats suivants apparaissent :

1° Sur les poses nécessairement courtes, commencées ou terminées pour un crépuscule peu avancé (U_1 ou $U_2 < 11°4$), la raie $^4S - {}^2D$ n'apparaît généralement pas. On peut penser qu'elle est masquée par le spectre continu encore intense et le découpage solaire.

2° Sur les poses nocturnes (U_1 et $U_2 \geqq 18°$) même longues — certaines réparties sur plusieurs nuits ont été posées plus de 12 heures — 5 199 n'apparaît pas non plus sauf au cours de trois nuits d'été que l'on peut considérer comme *assez exceptionnelles*.

3° La raie 5 199 Å est par contre visible sur les poses commencées le soir (ou terminées le matin) pour U_1 (ou U_2) voisin de 12°, soit pour une altitude apparente Z_1 (ou Z_2) d'environ 90 km. Ces poses durent généralement plusieurs heures (3 heures généralement), mais la raie est encore bien distincte pour des poses plus courtes de 30 minutes à 1 heure.

4° Si U_1 ou U_2 dépassent un peu la valeur optimum 12°, on observe moins souvent la raie, et toujours avec une plus faible intensité même si le temps de pose est long.

La dépression solaire la plus favorable à l'observation de la raie $^4S - {}^2D$ de NI a donc sensiblement la même valeur que dans le cas des bandes de N_2^+.

FRÉQUENCE D'APPARITION ET VARIATIONS D'INTENSITÉ. — Au cours de la deuxième année d'observation (août 1951-octobre 1952), on a cherché

à remplir les conditions optima d'observation indiquées plus haut. Très généralement, à une pose commencée au crépuscule du soir pour $U_1 = -12°$ et terminée pour $U_2 = -18°$ (durée comprise entre 30 minutes et 1 heure), succèdent une pose nocturne de plusieurs heures (U_1 et $U_2 > 18°$) puis une pose matinale de même durée que la pose du soir et arrêtée pour $U_2 = -12°$.

Les clichés obtenus sont donc très comparables les uns aux autres du point de vue durée des poses et dépressions solaires.

La figure 15 donne, pour les deux années d'observation, les résultats concernant le crépuscule du soir. Pour ne pas fausser la statistique, on a éliminé les clichés pris soit dans des conditions de temps de pose défavorables, soit par mauvais temps. Les soirées d'observa-

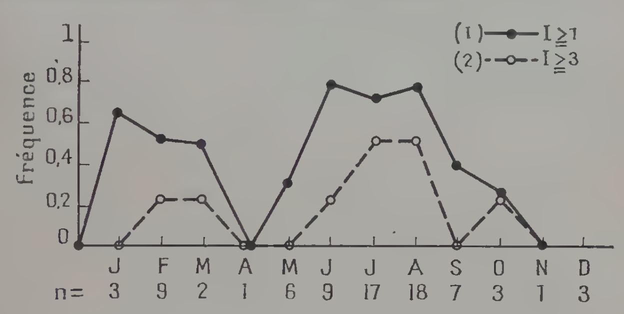


Fig. 15. — Fréquence d'apparition de la raie 5 199 Å suivant le mois (années 1950, 1951, 1952).

tion sont classées par mois. La courbe 1 donne la fréquence d'apparition de la raie 5 199 Å. Pour tracer la courbe 2, on a conservé les clichés pour lesquels l'intensité de la raie est supérieure à 2. Enfin sous chaque mois figure le nombre total de soirées d'observation. On constate que la transition $^4S - {}^2D$ paraît assez régulièrement excitée au cours du crépuscule du soir durant les mois d'été. Au cours d'une période continue d'excitation, son intensité peut d'ailleurs varier fortement d'une soirée à l'autre. En hiver, par contre, la raie apparaît moins constamment et quand on l'observe, elle semble avoir en général une intensité moins forte qu'en été.

Les variations observées paraissent sans lien avec l'agitation magnétique. En effet pour 25 spectres de 1952 tous pris dans des conditions identiques au crépuscule du soir, le coefficient de corrélation entre l'intensité de 5 199 et le caractère magnétique ne dépasse pas :

$$+0{,}023 \pm 0{,}209.$$

L'excitation ne subsiste que très rarement durant la nuit (la seule observation nocturne de 5 199 durant l'année 1952 coïncide avec une

aurore signalée par Barbier le 23 mars (1). Les longues poses d'hiver sont à ce sujet particulièrement frappantes. On y voit un spectre continu intense sur lequel la raie verte de OI est élargie, du côté des grandes longueurs d'onde, par la bande 7-1 de OH dont on distingue bien la structure développée [34]. Mais il n'y a pas trace de 5 199. On notera accessoirement l'absence, sur ces clichés, de la bande 9-2 de OH [35] dont les deux maxima principaux ($R_2 \sim 5\,190$ Å, $Q_1 \sim 5\,206$ Å) auraient été aisément séparés avec notre spectrographe.

En ce qui concerne les poses faites durant le crépuscule du matin, je dispose de moins de clichés, les conditions atmosphériques dans l'azimut du soleil levant étant généralement moins favorables à l'Observatoire de Haute-Provence. Il semble néanmoins que la raie 5 199 Å soit plus difficile à observer que durant le crépuscule du soir ; *l'excitation crépusculaire serait donc dissymétrique*. En fait, à part deux clichés d'août 1951 sur lesquels la raie est très intense, sa présence est très douteuse sur toutes les autres poses (soit 20 clichés).

Résultats des mesures photométriques. — La méthode photométrique décrite précédemment permet de mesurer le rapport des intensités des deux raies 5 577 et 5 199 Å. Aux intensités photographiques trouvées on peut appliquer les corrections suivantes :

— correction de diffusion moléculaire. Les densités optiques données par la formule de Rayleigh-Cabannes (p. 831) valent :

$$\text{pour } 5\,199 \text{ Å} : D = 0{,}256,$$
$$\text{pour } 5\,577 \text{ Å} : D = 0{,}194;$$

— correction d'absorption par l'ozone, donnée par :

$$D = -\log T = k.e.\sec.\alpha \quad \text{avec} \quad \begin{cases} e = 0{,}25 \text{ cm.} \\ \alpha = 77^\circ 5. \end{cases}$$

où k est le coefficient d'absorption [36].

On trouve :

$$\text{pour } 5\,199 : D = 0{,}024,$$
$$\text{pour } 5\,577 : D = 0{,}049.$$

On obtient ainsi le rapport des coefficients de transmission :

$$T_{5\,577}/T_{5\,199} = 1{,}09.$$

(1) Communication privée.

Mais cette correction est très sensiblement annulée par celle tenant compte de la sensibilité de la plaque 103 aG pour les deux radiations. On se contentera donc de mesurer le rapport des intensités photographiques.

Malgré l'erreur à craindre dans le tracé du fond continu, la méthode suivie donne des résultats très cohérents lorsqu'on l'applique aux enregistrements microphotométriques sur lesquels 5 199 se détache suffisamment. Comme le montre le tableau IX le rapport cherché peut varier beaucoup pour des clichés pris dans des conditions très analogues.

Tableau IX

Date (1952)	23-6	24-6	22-7	10-8	17-8	8-10
Temps de pose . . .	1 h. 2	1 h. 2	2 h. 14	1 h. 17	3 h. 4	1 h. 54
Dépression solaire { U_0 . . .	12°	12°	12°	12°	12°	12°
Dépression solaire { U_1 . . .	18°	18°	> 18°	18°	> 18°	> 18°
$I_{5\,577}/I_{5\,199}$	9	18	19	20	29	35

5 199 est très intense sur le cliché du 23 juin 1952 (fig. 16). Le rapport 9 obtenu peut être considéré comme exceptionnel. Sur les clichés du 22 juillet 1952 et du 10 août 1952, la raie à une intensité normale. On peut donc dire que, durant les périodes d'excitation de la transition $^4S - ^2D$, son intensité moyenne au cours du crépuscule du soir est de l'ordre de *1/20* de celle de 5 577 durant le même temps.

D'après des mesures photoélectriques récentes de D. Barbier, J. Dufay et D. Williams [37], l'intensité moyenne de la raie verte au zénith et pendant la nuit correspond au nombre de quanta :

$$Q_{5\,577} = 1{,}5.10^8 \text{ cm}^{-2}\text{-sec}^{-1} \ (^1)$$

(après soustraction du spectre continu).

Mais l'émission est en général un peu supérieure à cette moyenne annuelle pendant les mois au cours desquels mes mesures ont été faites. D'autre part, la raie verte semble présenter un léger renforce-

(1) Les mesures plus anciennes de Lord Rayleigh [38] donneraient :

$$Q_{5\,577} = 2.10^8 \text{ cm}^{-2}\text{-sec}^{-1} \text{ au zénith.}$$

ment crépusculaire [1]. Il convient donc de majorer sensiblement la valeur ci-dessus. On pourra prendre :



$$Q_{5\,577} = 3.10^8 \text{ cm}^{-2}\text{-sec}^{-1}.$$

Fig. 16. — Enregistrement du spectre du 23-6-52.
Pose de 1 heure 2 minutes. $U_0 = 12°$, $U_1 = 18°$. Crépuscule du soir.

Si on admet, en première approximation, que les raies 5 199 et 5 577 Å sont émises à des altitudes peu différentes (le rapport des intensités près de l'horizon et au zénith est alors le même), le nombre de quanta correspondant à l'intensité moyenne de la transmission $^4S - {}^2D$ au crépuscule doit être de l'ordre de :

$$Q_{5\,199} = 1{,}5.10^7 \text{ à } 2.10^7 \text{ cm}^{-2}\text{-sec}^{-1} \text{ (au zénith)}.$$

CHAPITRE IV

LES MÉCANISMES D'EXCITATION POSSIBLES

Il est établi qu'au-dessus de 100 km. l'oxygène se trouve à peu près entièrement sous forme atomique, sous l'effet de la photodissociation de la molécule par des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 1 760 Å. L'altitude du maximum de dissociation coïncide sensiblement avec celle de la couche E.

Les connaissances sur l'azote sont beaucoup plus imprécises. L'étude spectroscopique du ciel nocturne et des aurores n'a pas permis d'établir avec certitude la distribution des particules N_2, N_2^+, N et N^+ dans la haute atmosphère.

C'est généralement la molécule N_2 neutre ou ionisée qui se manifeste. Les bandes de Vegard-Kaplan sont émises par le ciel nocturne à une altitude encore imprécise. Elles apparaissent également dans les aurores, à côté du deuxième système positif, à une altitude supérieure à 100 km. Les bandes de N_2^+ très caractéristiques des spectres d'aurores, peuvent être observées bien plus haut. Ainsi l'altitude peut dépasser 800 km. dans les aurores bleues éclairées par le soleil. Cela ne signifie d'ailleurs nullement que l'ion N_2^+ ou même la molécule N_2 soient présents à de telles altitudes. Il peut en effet y avoir excitation par choc de l'ion préexistant, ou encore ionisation et excitation de la molécule, ou même recombinaison radiative de l'azote atomique neutre ou ionisée avec formation de l'ion excité.

La même remarque peut être faite à propos des bandes de Vegard-Kaplan pour lesquelles on peut faire appel à un processus tel que $N(^4S) + N(^2D) \rightarrow N(A^3\Sigma)$.

La dissociation photochimique de N_2(7,35 ev) paraissait jusqu'ici difficile à admettre dans la haute atmosphère à moins que la température ne soit très élevée. Mais, selon Herzberg, N_2 pourrait être dissocié sous l'action des radiations de longueur d'onde inférieure à 1 270 Å, région où il existe une prédissociation ; Nicolet a fait observer récemment [39] que si l'absorption de O_2 est négligeable la dissociation de N_2 pourrait se produire jusqu'à des altitudes assez faibles.

En cas d'aurores la dissociation partielle des molécules N_2 est certaine puisqu'à côté des raies interdites 5 199 Å et 3 466 Å de NI on observe les raies permises de NI et de NII dont la présence, depuis longtemps annoncée par Vegard [40], a été confirmée par Meinel [41] et J. Dufay [42]. La dissociation observée peut être permanente ou au contraire disparaître à la fin du phénomène auroral. Elle devrait,

d'après Nicolet, subsister longtemps à haute altitude, mais cesser rapidement dans les couches basses sous l'effet de recombinaisons par collisions triples.

La part prise par l'azote dans la constitution des couches ionisées est également imprécise. S'il est admis communément que la couche E renferme O^+, les conceptions sur la couche F ont évolué. Il y a quelques années on avait tendance à attribuer la couche F à l'ion N_2^+. On semble renoncer maintenant à cette interprétation et y voir plutôt les ions O^+ et N^+, dont les spectres n'apparaissent qu'au cours des aurores. L'excitation crépusculaire des ions N_2^+ et de la transition interdite $^4S - {}^2D$ de NI apporte des éléments nouveaux à ces problèmes.

1° Mécanisme d'excitation des bandes de N_2^+.

Le premier système négatif de la molécule d'azote ionisée est dû à la transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$.

Les énergies d'ionisation à partir du niveau normal de la molécule neutre valent :

— 18,7 ev pour le niveau excité $B^2\Sigma_u^+$,

— 15,5 ev pour le niveau normal $X^2\Sigma_g^+$.

Si l'on remarque qu'aux radiations de la molécule neutre N_2 identifiées dans les aurores ou le spectre du ciel nocturne correspondent les énergies d'excitation maxima suivantes :

— 6,85 ev pour les bandes de Vegard-Kaplan $A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$,

— 9,60 ev pour le premier système positif $A^3\Pi \rightarrow B^3\Sigma$, on se rend compte que l'énergie d'excitation du premier système négatif de N_2^+ est très élevée. Deux mécanismes d'émission, susceptibles de fournir cette énergie, peuvent être envisagés : la résonance optique de la molécule ionisée préexistante et la photoexcitation directe de la molécule neutre à partir de son niveau normal.

Résonance optique (Wulf et Deming [43]) :

$$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$$
$$\lambda = 3\,914,\ 4\,278\ \ldots$$

Il reste à expliquer la préexistance d'ions $N_2^+(X^2\Sigma)$ dont la photoionisation nécessite un rayonnement de longueur d'onde inférieur à 910 Å.

Photoexcitation et photoionisation directe (Saha [44], Wolley [45]) :

$$N_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + e.$$

Le processus nécessite l'action de photons de longueur d'onde inférieure à 660 Å. L'émission ultraviolette de la photosphère paraissant

insuffisante, le rayonnement excitateur pourrait provenir de la couronne solaire.

Un autre mécanisme par ionisation et excitation de la molécule neutre à partir d'un niveau excité métastable [45] (tel que $A^3\Sigma$) n'est pas à retenir car il fait intervenir des molécules dont la concentration est insuffisante.

Les 2 mécanismes envisagés correspondent à des altitudes d'émission très différentes. Dans le cas de la résonance optique, en effet, les radiations excitatrices 3 914 Å etc. ne sont affaiblies par la diffusion moléculaire que dans les basses couches de l'atmosphère. L'épaisseur de la couche-écran correspondante s'obtient facilement à partir de la formule de Rayleigh-Cabannes qui permet d'évaluer la densité optique et des tables dioptriques de l'atmosphère terrestre de Link [47] qui nous donnent les masses d'air à différentes altitudes. On trouve ainsi, pour un éclairement réduit au 1/10 de sa valeur hors de l'atmosphère, une couche-écran de l'ordre de 15 km. pour 3 914. Si l'on se souvient que l'altitude apparente de l'émission est de l'ordre de 100 km., on voit que dans l'hypothèse de la résonance optique, l'émission a lieu à partir de la couche E.

Dans la deuxième hypothèse au contraire, il est difficile d'admettre qu'un rayonnement excitateur de longueur d'onde inférieure à 660 Å puisse pénétrer profondément dans l'atmosphère. La couche-écran est bien plus épaisse et l'on peut situer l'émission au voisinage de la couche F.

Répartition théorique des intensités. — L'intensité d'une bande (v', v'') du système peut se mettre sous forme :

$$I_{v'v''} = \frac{h\nu(v', v'').p(v', v'').\nu(v', v'')^3}{\sum_{v''} p(v', v'').\nu(v', v'')^3} . g(v')$$

où $g(v')$, taux de population du niveau excité v', est fonction du mécanisme d'excitation. Le rapport d'intensité de 2 bandes du système dépend donc de ce mécanisme, à moins qu'elles n'appartiennent à une même progression $v' = C^{te}$.

La répartition théorique des intensités a fait l'objet d'une étude théorique de Bates [10] qui nous a permis de dresser le tableau X. On y trouvera les intensités des quatre principales bandes du système, pour divers modes d'excitation, l'intensité de référence de la bande 0-0 étant prise égale à 100.

Les distributions d'intensité C, D et E se rapportent à l'excitation des bandes de N_2^+ au cours des aurores. Bates a montré que les résultats de mesure de Barbier [22] (aurores de basse latitude) ne sont en accord avec la théorie que si l'on admet une température de vibration très élevée (6 000 à 8 000° K). Quant aux mesures de

Vegard [18] (aurores septentrionales). elles conduisent à une répartition d'intensité très anormale ($i_{0\text{-}0}/i_{0\text{-}1} = 2$) difficile à interpréter théoriquement.

TABLEAU X

Bande	Température de vibration	A	B	C	D	E
0-0		100	100	100	100	100
0-1		27	27	27	27	27
1-1	500° K 2 000 4 000 8 000	6,5 8,7 13,7 20	15 » » »	14,4 16,5 20,5 25,5	30 » » »	4 9,3 17 24,5
1-2	500° K 2 000 4 000 8 000	6,3 8,4 13,2 19,2	14 » » »	14 16,1 20 25	28 » » »	3,9 9,1 16,5 24

A : photoexcitation de $N_2^+ X_2\Sigma$ (résonance optique).

B : photoexcitation de $N_2^+ X_2\Sigma$, désexcitation par choc négligeable (hautes altitudes).

C : excitation de $N_2^+ X_2\Sigma$ par choc électronique.

D : excitation de $N_2^+ X_2\Sigma$ par choc électronique — désexcitation par choc négligeable.

E : ionisation et excitation de $N_2^+ X_1\Sigma$ par choc ou rayonnement (données théoriques imprécises dans ce dernier cas).

Au contraire la distribution d'intensités observée dans les aurores bleues éclairées par le soleil [23] coïncide très bien avec la distribution théorique par résonance optique (cas B : hautes altitudes).

Dans le cas de l'excitation crépusculaire, les intensités devraient suivre la distribution théorique A s'il s'agit de la résonance optique, la distribution E s'il s'agit de l'excitation directe de la molécule neutre. Nos résultats de mesure sont en bonne concordance avec la théorie en ce qui concerne l'intensité de la bande 0-1 4 278 Å. Mais on ne peut trancher entre les deux mécanismes en se reportant aux intensités des bandes 1-1 et 1-2. En fait il n'a été possible de mesurer leurs intensités que sur deux clichés très exceptionnels (pour lesquels d'ailleurs les mécanismes d'excitation sont peut-être particuliers). Les

intensités trouvées conduiraient également à des températures de vibration très élevées.

Signalons pour finir que si l'émission est due à la résonance optique, les raies d'absorption solaires doivent affecter le contour des bandes de N_2^+ de la même façon que celui des bandes de CN dans le spectre des comètes. On devrait, d'après Swings [48], observer dans ce cas des minima profonds à 3 907,5 Å (dépression d'environ 60 o/o), 3 905,5 Å (80 o/o) et 3 901,9 Å (60 o/o), si l'on disposait d'un pouvoir de résolution effectif de l'Å. Mes clichés n'ont évidemment pas une dispersion suffisante pour vérifier ce fait.

Evaluation numérique de l'intensité de l'émission. — L'étude quantitative des deux mécanismes envisagés a été faite par Bates [10] qui a cherché à déterminer le nombre Q de photons 3 914 Å émis par seconde dans un volume cylindrique de 1 cm² de section à la hauteur h au-dessus de l'horizon. Voici, brièvement résumés, les résultats qu'il a obtenus.

Résonance optique. — Q est exprimé sous la forme suivante :

$$Q = KenP$$

où K tient compte de la répartition d'intensité entre les diverses bandes, de la diffusion moléculaire et de la hauteur visée h.

e km. est l'épaisseur de la couche émissive.

n est la concentration ionique moyenne par cm³.

P est le nombre total de photons émis par ion illuminé et par seconde :

$$P = \frac{c^3}{8\pi h} \sum_i \sum_k \frac{n_i \cdot \sigma(\nu_{ik})\ a_{ik}}{\nu_{ik}^3}.$$

Les résultats numériques obtenus sont les suivants :

		a	b
$h = 10^0$	$Q/en =$	3 100/sec.	2 400/sec.
$h = 20^0$		5 700/sec.	4 500/sec.
	$P =$	0,11/sec.	0,13/sec.

a : la désexcitation par choc prédomine (altitudes basses : couche E).

b : il y a équilibre radiatif sur les différents niveaux de vibration (altitudes élevées).

Excitation directe à partir du niveau normal de la molécule neutre. — Le problème doit être dans ce cas traité différemment en raison de l'incertitude sur l'émission solaire pour 660 Å. En utilisant les données radioélectriques sur la couche F_2, Bates s'est contenté de calculer le taux de production des ions N_2^+ dans la direction visée, ce

qui donne évidemment une limite supérieure du nombre de photons émis Q. On suppose donc que l'émission a lieu dans la couche F_2 et que dans celle-ci on a une distribution en molécules N_2 de la forme :

$$n(N_2) = n_m(N_2)\ e^{-(z-z_m)/H}$$

avec H = 100 km. En admettant que la bande 3 914 Å contribue à elle seule à l'émission de la moitié du nombre total de photons et en prenant pour taux de production des ions N_2^+ à l'altitude z_m la valeur $q_m = 80/cm^3/sec.$, Bates obtient les valeurs suivantes :

Dépression solaire	U = 10°	20°
$h = 10°$	$Q = 4.10^7$	$1,4.10^7$
$h = 20°$	$Q = 6,3.10^7$	$1,7.10^7$

Comparons les intensités obtenues dans l'un et l'autre cas. On se rend compte, avec Bates, que le taux d'émission par résonance optique prédomine nettement car on a certainement :

$$en > \frac{6,3.10^7}{5,7.10^3} \cdot \frac{q_{mF_2}(N_2)}{80} = 7,4.10^2 . q_{mF_2}(N_2)$$

où $q_{mF_2}(N_2)$ représente le taux de formation des ions N_2^+ au niveau du maximum d'ionisation durant l'émission et n la concentration ionique dans la couche émissive d'épaisseur e km.

Sans qu'il soit besoin de faire aucune hypothèse sur le rayonnement solaire de très courte longueur d'onde, il semblerait donc que le mécanisme par résonance optique soit le plus efficace pour exciter les bandes de N_2^+.

Probabilité de la résonance optique. — Si nos essais de détermination directe de l'altitude de l'émission par la méthode de zénith-horizon ne sont pas absolument probants bien que favorables à l'hypothèse de la résonance optique, il subsiste néanmoins le fait bien établi que les bandes de N_2^+ s'affaiblissent assez brusquement pour une altitude *apparente* voisine de 120 km. Ce résultat est difficilement conciliable avec l'hypothèse de la photoionisation directe de la molécule $N_2X_1\Sigma$. En effet dans ce cas les particules émissives doivent se situer à l'altitude de la couche F_2 et l'échelle de hauteur H correspondante doit être élevée (> 70 km.). La répartition des ions excités serait donc étendue. Si d'autre part on se reporte à l'étude quantitative de Bates, on note que le taux de production des photons devrait décroître assez lentement à mesure que la dépression solaire augmente.

Enfin l'étude théorique de Bates semble montrer, malgré l'incerti-

tude relative des données de base, que l'intensité de l'émission par résonance optique est très supérieure à celle correspondant au mécanisme par photoionisation et excitation.

On peut donc admettre que nos connaissances actuelles sont favorables au mécanisme par résonance optique avec émission des bandes au voisinage de la couche E.

Un autre résultat expérimental, le rapport entre l'intensité des bandes et l'agitation magnétique, est également sûr. Dans l'hypothèse de la photoionisation, la couche F_2 devrait donc être renforcée en même temps et les variations d'intensité devraient être dues à des fluctuations de l'émission solaire ultraviolette elle-même Dans le cas de la résonance optique, le renforcement des bandes de N_2^+ devrait être attribué au contraire à une augmentation du nombre d'ions N_2^+, due par exemple à un apport de particules chargées renforçant la couche E sporadique, sinon à des fluctuations du rayonnement solaire ionisant la molécule N_2.

L'hypothèse de la résonance optique n'est en effet admissible que si un mécanisme quelconque est susceptible de donner préalablement naissance aux ions N_2^+. La photoionisation de la molécule N_2 jusqu'à l'état stable N_2^+ $X^2\Sigma$ demande un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 910 Å. Or, au-dessous de cette longueur d'onde le rayonnement photosphérique devient négligeable devant celui de la chromosphère et de la couronne solaire. A partir de 300 Å, on peut admettre que le rayonnement coronal est le seul à considérer.

Il reste à déterminer l'absorption de ce rayonnement ultraviolet par l'atmosphère. Le problème est très complexe car O, N et N_2 possèdent des continua d'absorption dont les coefficients sont très voisins entre 500 et 900 Å.

D'après le nouveau modèle d'atmosphère adopté par Bates et Nicolet, la masse spécifique à haute altitude est bien plus petite que dans les modèles précédents. Il en résulte que le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 910 Å qui ionise la molécule N_2 est capable de pénétrer jusqu'à l'altitude 130 km. Cependant Nicolet [39] pense que l'ionisation des molécules d'azote est plutôt provoqué par le rayonnement X de la couronne solaire qui peut atteindre 100 km. Ses variations peuvent être en relation avec l'activité solaire et, par suite, avec l'agitation magnétique [1].

Remarquons pour finir qu'il n'est pas impossible qu'au mécanisme

[1] Cette hypothèse paraît confirmée par les mesures récentes effectuées au cours d'ascensions de fusées. Voir à ce sujet : « X rays and E-Layer ionization » par E. T. Byram, T. Cheb et H. Friedman (U. S. Naval Res. Lab.), *Conference of the Gassiot Committee of the Royal Society*. Oxford, août 1953.

d'excitation habituel se superpose accidentellement une excitation par choc électronique. On expliquerait ainsi par un phénomène pseudo-auroral l'intensité particulièrement forte observée durant certains crépuscules.

2° L'excitation de la transition $^4S - ^2D$ de NI.

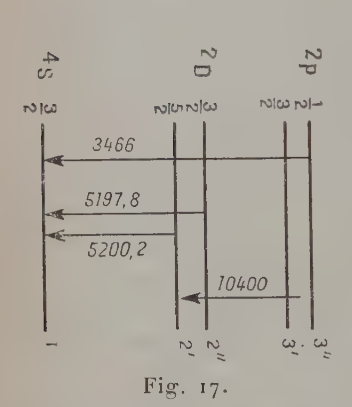


Fig. 17.

La transition $^4S - ^2D$. — L'atome d'azote présente au-dessus du niveau normal ^4S deux niveaux métastables ^2D et ^2P (fig. 17). Ces deux niveaux sont des doublets très serrés dont les énergies moyennes sont respectivement 2,37 et 3,56 ev. On trouvera ci-dessous les longueurs d'onde des transitions correspondantes ainsi que les probabilités de transition spontanée a_{ij} calculées par Pasternack [32] et partiellement modifiées par Ufford et Gilmore [33] (notées *).

$^2P_{1/2} - ^2D_{5/2}$	10 397,6 Å	0,093	
$^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$		0,161	
$^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}$	10 407,0	0,1411	
$^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}$		0,0708	
$^2P_{1/2} - ^4S_{3/2}$	3 466,4	0,0027	
$^2P_{3/2} - ^4S_{3/2}$		0,0067	
$^2D_{3/2} - ^4S_{3/2}$	5 197,76	$1,451.10^{-5}$	$1,83.10^{-5}$*
$^2D_{5/2} - ^4S_{3/2}$	5 200,17	$2,1.10^{-5}$	$1,02.10^{-5}$*

Tandis que la durée de vie du niveau ^2P ne dépasse pas 2 secondes, celui du niveau ^2D dépasse 7 heures selon Pasternack, 10 heures selon Ufford et Gilmore.

Possibilité d'une excitation par fluorescence. — La présence du doublet 5 199 Å au crépuscule et son absence pendant la nuit conduisent à penser que son apparition est liée en quelque manière au rayonnement solaire. La première hypothèse à envisager est celle de l'excitation par fluorescence d'atomes d'azote préexistant. Elle présente l'avantage de se prêter facilement à une étude quantitative et nous allons l'examiner en détail.

Par absorption du rayonnement solaire 5 199 Å et 3 466 Å, les atomes ^4S peuvent être portés durant le jour aux niveaux métastables ^2D et ^2P. Ils retombent rapidement, en émettant le doublet 10 400 Å, du niveau ^2P au niveau ^2D où ils s'accumulent pour retom-

ber finalement sur le niveau normal ^4S, avec émission du doublet 5 199 Å. La probabilité de la transition directe de ^2P à ^4S est en effet beaucoup plus petite.

En fait, les phénomènes de désexcitation par choc peuvent réduire considérablement la durée de vie du niveau ^2D. Nous les négligerons d'abord et nous chercherons ensuite dans quelle mesure on peut en tenir compte.

Equilibre radiatif des niveaux S, D *et* P. — A partir des probabilités de transition spontanées a_{ij} ($i > j$), on peut calculer les probabilités de transition en absorption par la formule classique d'Einstein :

$$A_{ji} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ij}^3} \cdot \frac{\varpi_i}{\varpi_j} \cdot a_{ij}$$

où $\varpi = 2J + 1$ est le poids statistique du niveau considéré,

ν_{ij} la fréquence de la transition,

c la vitesse de la lumière dans le vide,

h la constante de Planck.

Le nombre de transitions par atome et par seconde est alors :

$$a_{ji} = A_{ji} \rho_\nu$$

en désignant par ρ_ν la densité du rayonnement pour la fréquence ν. S'il s'agit du rayonnement d'un corps noir à la température T :

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{W}{e^{h\nu_{ij}/KT} - 1}$$

où k est la constante de Boltzmann,

W le facteur de dilution.

On aura donc :

$$a_{ji} = \frac{\varpi_i}{\varpi_j} \cdot W \cdot \frac{a_{ij}}{e^{h\nu_{ij}/KT} - 1} .$$

On prend pour le rayonnement solaire $T = 6\,000°$ K. Dans ces conditions, on peut si l'on veut écrire encore plus simplement :

$$a_{ji} = \frac{\varpi_i}{\varpi_j} \cdot W \cdot a_{ij} \cdot e^{-h\nu_{ij}/KT}.$$

L'erreur ainsi commise ne dépasse pas 4 o/o pour la plus courte longueur d'onde (3 466 Å).

Numérotons respectivement par 1, 2 et 3 les niveaux S, D et P, les indices ′ et ″ étant réservés aux composantes des niveaux multiples. Soient d'autre part n_1, $n_2 = n'_2 + n''_2$, $n_3 = n'_3 + n''_3$ les nombres d'atomes aux différents niveaux. Si l'on admet que l'équilibre entre

les doublets des niveaux multiples est uniquement radiatif, n_1, n_2 et n_3 s'obtiennent en résolvant un système de 5 équations du type :

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 . \sum_i a_{1i} + \sum_i a_{i1} . n_i = 0$$

avec $i = 2', 2'', 3', 3''$. On trouve :

(1) a_{ij} de Pasternack,
(2) a_{ij} de Pasternack, Ufford et Gilmore.

	(1)	(2)
$n'_2/n_1 =$	$1,20 . 10^{-6}$	$2,7 . 10^{-6}$
$n''_2/n_1 =$	$1,06 . 10^{-6}$	$0,9 . 10^{-6}$
$n_2/n_1 =$	$2,26 . 10^{-6}$	$3,6 . 10^{-6}$
$n'_3/n_1 =$	$1 5 . 10^{-10}$	
$n''_3/n_1 =$	$0,3 . 10^{-10}$	
$n_3/n_1 =$	$1,8 . 10^{-10}$	

Si les transitions par choc entre les niveaux $2'$ et $2''$, $3'$ et $3''$ sont suffisamment nombreuses pour qu'un équilibre statistique s'établisse, on aura :

$$n'_2/n''_2 = \varpi'_2/\varpi''_2 = 6/4 \qquad n'_3/n'_3 = \varpi'_3/\varpi''_3 = 4/2.$$

et les cinq équations précédentes se réduisent à trois du type :

$$\frac{dn_1}{dt} = -(b_{12} + b_{13}) . n_1 + b_{21} . n_2 + b_{31} . n_3 = 0$$

en posant :

$$b_{12} = a_{12'} + a_{12''}, \text{ etc.}$$

$$b_{21} = a_{2'1}\frac{\varpi'_2}{\varpi_2} + a_{2''1}\frac{\varpi''_2}{\varpi_2} \qquad \text{où} \qquad \varpi_2 = \varpi'_2 + \varpi''_2, \text{ etc.}$$

En résolvant ce système, on obtient :

	(1)	(2)
$n_2/n_1 =$	$2,46 . 10^{-6}$	$3,31 . 10^{-6}$
$n_3/n_1 =$	$1,85 . 10^{-10}$	

Comme on le voit, les résultats sont peu différents suivant l'une ou l'autre hypothèse et l'on peut admettre :

$$\underline{n_2/n_1 = 3 . 10^{-6}} \qquad \underline{n_3/n_1 = 1,8 . 10^{-10}}.$$

On en déduit immédiatement les rapports des intensités $I_{i \to j} = h . \nu_{ij} . n_i . a_{ij}$ des trois transitions étudiées :

$$\underline{I_{5\,199}/I_{10\,400} = 2} \qquad \underline{I_{5\,199}/I_{3\,466} = 50}.$$

La loi d'établissement de l'équilibre s'obtient en résolvant le système des trois équations différentielles à coefficients constants telles que :

$$\frac{dn_1}{dt} = -(b_{12} + b_{13})n_1 + b_{21} . n_2 + b_{31} . n_3$$

qui admet des solutions de la forme $n_i = C_i . e^{-\lambda t}$, où λ est donné par :

$$[\lambda - (b_{21} + b_{23} + b_{12})][\lambda - (b_{31} + b_{32} + b_{13})] + (b_{12} - b_{32})(b_{23} - b_{13}) = 0.$$

Les constantes de temps correspondantes valent :

$$\tau' = \frac{1}{\lambda'} \simeq \frac{1}{b_{21}} = 15 \text{ heures (Pasternack) ou 20 heures (Ufford et Gilmore).}$$

$$\tau'' = \frac{1}{\lambda''} \simeq \frac{1}{b_{31} + b_{32} + b_{13}} = 4{,}25 \text{ secondes.}$$

Tandis que le terme correspondant à λ'' est rapidement négligeable, le premier décroît lentement et l'équilibre peut ne pas être atteint à la fin de la journée.

Introduction de la désexcitation par choc. — Il est évident que du fait de sa longue durée de vie c'est le niveau ^2D qui est le plus fortement affecté par les phénomènes de désexcitation par choc. Ne tenons donc compte que de collisions du type :

$$N(^2D) + e \rightarrow N(^4S) + e.$$

Si β_{21} est la probabilité correspondante de désexcitation, il faut substituer aux équations précédentes trois équations du type :

$$\frac{dn_1}{dt} = -(b_{12} + b_{13})n_1 + (b_{21} + \beta_{21})n_2 + b_{31} . n_3.$$

Malheureusement la probabilité β_{21} n'est pas connue et on est réduit à faire des hypothèses discutables à son sujet. Si la collision est du type superélastique, le coefficient associé peut être, d'après Bates [49], de l'ordre de 10^{-9}/cm^3/sec. En admettant une concentration électronique $n_e = 10^5$, on aurait sensiblement $\beta_{21} = 10^{-4}$.

Le rapport n_2/n_1 est beaucoup diminué pour $\beta_{21} \geq 10^{-5}$. Les chiffres obtenus pour diverses valeurs de β_{21} sont donnés à la deuxième ligne du tableau XI. La constante de temps $\tau = 1/(b_{21} + \beta_{21})$ est d'autre part fortement réduite, comme le montre la troisième ligne du tableau et la durée de vie du niveau ^2D devient, comme l'a déjà signalé Bates [49], inférieure à 3 heures pour $\beta_{21} = 10^{-4}$.

Le rapport n_2/n_3 à l'équilibre est aussi modifié, de même que l'intensité relative des diverses transitions (lignes 4, 5 et 6 du tableau XI).

TABLEAU XI

1	β_{21}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
2	n_2/n_1	3.10^{-6}	$1,7.10^{-6}$	$3,7.10^{-7}$	$4,3\ 10^{-8}$
3	τ'	15 heures	12 heures	2,8 heures	17 minutes
4	n_2/n_3	$1,65.10^{4}$	$0,95.10^{4}$	2.10^{3}	$2,4.10^{2}$
5	$\frac{I(5\,199)}{I(3\,466)}$ . . .	50	27	6	0,7
6	$\frac{I(5\,199)}{I(10\,400)}$ . . .	2,2	1,3	0,14	0,017
7	n_1 cm^{-1}.sec^{-2} .	$0,33\ 10^{18}$	$0,6.10^{18}$	$2,7.10^{18}$	$2,3.10^{19}$
8	n_0 »	$0,35.10^{11}$	$0,6.10^{11}$	$2,7.10^{11}$	$2,3.10^{12}$
9	α	0,015	0,027	0,123	(> 1)
10	Z_0 km.	160	138	118	(< 100)

Nombre total des atomes libres d'azote. — Les mesures photométriques ont montré que le nombre $Q_{5\,199}$ de photons émis au zénith (par cm² et par sec.) pouvait être de l'ordre de $1,5.10^7$ à 2.10^7. En l'absence de désexcitation par choc, le nombre d'atome d'azote au niveau ^2D, par colonne verticale de 1 cm² de section, vaudrait donc :

$$n_2 = Q_{5\,199}/b_{21} = 10^{12}\ \text{cm}^{-2}.$$

Il lui correspondrait le nombre d'atomes ^4S :

$$n_1 = 0,33.10^{18}\ \text{cm}^{-2},$$

qui est petit par rapport au nombre total n_{100} des atomes d'azote susceptibles d'exister au-dessus de 100 km. d'altitude dans le cas d'une dissociation complète. On peut chercher à évaluer ce dernier à partir des masses spécifiques ρ déterminées à diverses altitudes par des ascensions de fusées. J'ai utilisé à cet effet les mesures publiées par Havens et Lagow [50] d'après 10 ascensions dont deux ont atteint 160 km. et une 219 km. Le nombre total de molécules au-dessus de 100 km. s'obtient par l'intégration graphique de l'expression :

$$\int_{100}^{\infty} \frac{\rho}{M_0} . dz$$

où M_0 représente la masse moyenne d'une molécule. Deux hypothèses extrêmes sont à envisager relativement à M_0. Ou bien l'oxygène est totalement dissocié au-dessus de 100 km., l'azote restant à l'état moléculaire, ou bien l'azote est lui aussi totalement dissocié en atomes. Dans le premier cas on prend $M_0 = 24$, dans le deuxième $M_0 = 14,5$. On suppose en outre que le rapport des teneurs en azote et oxygène (moléculaires et atomiques) reste constant. Le premier calcul m'a donné $1,07.10^{19}$ molécules N_2 au-dessus de 100 km., d'où $n_{100} = 2,14.10^{19}$ cm^{-2}; le deuxième conduit à $n_{100} = 2,2.10^{19}$ cm^{-2}.

Pour rendre compte de l'excitation crépusculaire de la raie 5 199 Å,

il suffirait donc d'une faible dissociation de l'azote au-dessus de 100 km. Le degré de dissociation global serait seulement :

$$\alpha = 3{,}3 \, . \, 10^{17}/2{,}2 \, . \, 10^{19} = 0{,}015 \text{ (1)}.$$

Il peut être intéressant de caractériser d'une autre manière la dissociation des molécules N_2. Imaginons qu'au-dessous d'une altitude critique Z_0 l'azote soit entièrement à l'etat moléculaire et qu'au-dessus il soit entièrement atomique. Des calculs analogues au précédent, basés sur le tableau de Havens et Lagow, montrent que l'altitude Z_0 de la discontinuité serait grossièrement de l'ordre de 160 km.

Si maintenant on fait intervenir la désexcitation par chocs, le rapport n_2/n_1 diminue alors que n_2 demeure constant : le nombre n_1 d'atomes d'azote libre doit donc augmenter (ligne 7 du tableau XI). On a indiqué également (ligne 8) les densités maxima n_0 :

$$n_0 = n_1 \Big/ \int_0^\infty e^{-z/H_0} dz$$

pour une hauteur d'échelle H_0 arbitrairement fixée à 100 km.

Les deux dernières lignes du tableau XI font connaître le degré de dissociation global α de l'azote au-dessus de 100 km. et l'altitude Z_0 de la discontinuité séparant l'azote atomique de l'azote moléculaire. Pour $\beta_{21} = 10^{-4}$, le degré de dissociation global serait voisin de 0,12 ; sous le second point de vue, la dissociation serait complète au-dessus de 120 km. La solution intermédiaire $\beta_{21} = 10^{-5}$ conduirait à $\alpha = 0{,}03$ et $Z_0 = 140$ km.

Discussion. — La résonance optique est déjà tenue pour responsable de l'émission crépusculaire du doublet du sodium, d'une fraction importante de l'exaltation des raies rouges de l'oxygène et, probablement, de l'excitation des bandes de la molécule d'azote ionisée. Un phénomène de fluorescence plus complexe, faisant intervenir trois niveaux au lieu de deux, paraît expliquer assez bien le faible renforcement de la raie 5 577 Å au crépuscule.

Il était naturel de chercher à interpréter par une fluorescence analogue l'émission de la raie 5 199 Å. Cette théorie ne fait appel à aucune hypothèse arbitraire : les phénomènes envisagés se produisent certainement, pour peu qu'il existe des atomes libres d'azote dans la haute atmosphère, mais on pouvait se demander s'ils permettaient de rendre compte quantitativement de l'intensité de l'émission observée. Les calculs qui précèdent montrent que le nombre des atomes dont il faut admettre l'existence à haute altitude n'est pas invraisemblable.

(1) Dans des publications antérieures à mes mesures photométriques [51], j'avais sous-estimé à la fois le rapport des intensités I (5 199)/I (5 577) et le nombre maximum des atomes d'azote n_{100} au-dessus de 100 km. Le degré de dissociation obtenu n'est pratiquement pas changé.

L'importance de la désexcitation par chocs reste, il est vrai, tout à fait incertaine. Elle varie probablement beaucoup avec l'altitude de l'émission qui peut intéresser une région très épaisse de l'atmosphère. Il est d'ailleurs impossible de chercher à évaluer les altitudes par la méthode utilisée au crépuscule dans le cas des raies D, des raies rouges de OI ou des molécules N_2^+, car, en raison de la longue durée de vie du niveau ^2D, l'émission se poursuit longtemps après la disparition du rayonnement excitant la fluorescence.

Il serait extrêmement intéressant à cet égard de pouvoir observer au crépuscule l'émission du doublet 10 400 Å, car l'intensité relative des transitions $^4S - {}^2D$ et $^4S - {}^2P$ varie beaucoup avec la probabilité de désexcitation par chocs (lignes 5 et 6 du tableau XI). Pour $\beta_{21} = 10^{-6}$, l'intensité du doublet infrarouge doit être plus de deux fois plus petite que celle de 5 199 Å, et six fois plus grande si β_{21} atteint 10^{-4}. Malheureusement l'observation du doublet 10 400 Å est pratiquement impossible par photographie et ne pourrait être tentée qu'avec une cellule au cæsium sur argent oxydé.

Si la désexcitation par choc est à peu près négligeable l'équilibre entre les trois niveaux inférieurs de l'atome d'azote en présence du rayonnement solaire s'établit très lentement. On pourrait être tenté de rapprocher ce fait de l'effet saisonnier observé dans l'émission de 5 199, l'équilibre à peu près atteint à la fin d'une journée d'été étant loin de l'être à la fin d'une journée d'hiver. Mais la disparition relativement rapide de la raie après la fin du crépuscule est plutôt en faveur d'une désexcitation importante (β_{21} de l'ordre de $5 . 10^{-5}$ à 10^{-4} par exemple). La dissymétrie entre les phénomènes du matin et du soir s'explique assez bien quelle que soit la valeur de β_{21}, mais elle doit être plus marquée si la désexcitation est grande. Dans ce cas, l'établissement de l'équilibre étant plus rapide, la variation saisonnière aurait une autre cause et il faudrait admettre que le nombre des atomes d'azote est plus petit en hiver qu'en été, ce qui n'est pas impossible si la dissociation des molécules N_2 est due, comme le pense Herzberg, au rayonnement solaire de longueur d'onde inférieure à 1 270 Å.

Il est possible naturellement d'envisager bien d'autres mécanismes d'excitation que la fluorescence, pourvu qu'ils soient aussi capables d'expliquer la disparition de la raie pendant la nuit. Bates [49] a attiré l'attention sur la recombinaison dissociative :

$$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2D),$$

qui pourrait donner directement des atomes métastables (1).

(1) Le même processus pourrait être invoqué comme source d'atomes d'azote métastables dans les aurores où les bandes de N_2^+ sont toujours prédominantes.

Cette réaction doit être très rapide. D'après Nicolet [39] la durée de vie moyenne des ions N_2^+ serait seulement de l'ordre de cinq secondes à l'altitude de la couche F_2. L'extinction progressive de la raie 5 199 Å pendant les premières heures de la nuit pourrait alors résulter de la disparition des ions N_2^+ quand la région intéressée cesse d'être éclairée par le rayonnement ionisant (ultra-violet ou plutôt rayonnement X). Cette intéressante suggestion aurait l'intérêt de rattacher l'émission des bandes négatives de l'azote à celle de la raie $^4S - ^2D$ dont les conditions d'observation sont analogues. Toutes deux se produiraient alors vraisemblablement au niveau de la région E. Mais, dans cette hypothèse, on ne voit pas *a priori* comment expliquer la différence d'intensité de la raie 5 199 Å le matin et le soir, puisque jusqu'ici on n'a pas constaté de dissymétrie semblable dans l'émission de N_2^+. Quant à la variation saisonnière, elle ne pourrait guère résulter que d'une différence dans la densité électronique. Dans le même ordre d'idées, on n'a pas retrouvé à propos de l'émission de la raie 5 199 Å une corrélation aussi marquée que celle existant entre l'intensité des bandes de N_2^+ et le caractère magnétique. Il serait néanmoins intéressant de poursuivre l'étude *simultanée* des deux phénomènes.

(Travail effectué à l'Observatoire de Lyon et à l'Observatoire de Haute Provence).

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Dufay et M. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 1208.
[2] A. B. Meinel. — *Astroph. Journ.*, 1950, **112**, 464.
[3] V. M. Slipher. — *Monthly Notices, R. A. S.*, 1933, **93**, 666.
[4] C. T. Elvey. — *Review Modern Physics*, 1942, **14**, 140.
[5] L. Vegard. — *Geofys. Publik. Oslo*, 1941, **13**, nº 1.
[6] V. M. Slipher et L. A. Sommer. — *Naturwissenschaft.*, 1929, **17**, 802.
[7] J. Dufay et Tcheng Mao-Lin. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 692 ; *Cahiers de Phys.*, 1942, nº 8, 51. J. Dufay. — *Ann. Astrophys.*, 1943, **6**, 81.
[8] G. Courtes. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 62.
[9] P. Swings et M. Nicolet. — *Astroph. Journ.*, 1949, **109**, 327.
[10] D. R. Bates. — *Proc. Royal Soc*, *A* **196**, 217 et 562.
[11] A. Arnulf. — *Ann. Astrophys.*, 1943, **6**, 21.
[12] A. Arnulf et B. Lyot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 1480.
[13] J. Cojan. — *Ann. Astrophys.*, 1947, **10**, 33.
[14] Schwarzschild. — *Handbuch der Astrophysik.*, 2e partie, **2**, 475, Berlin.
[15] D. Barbier. — *Ann. Astrophys.*, 1947, **10**, 141.
[16] Tien Kiu. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 1394.
[17] D. Barbier. — *Ann. Astrophys.*, 1944, **7**, 78.

[18] L. Vegard. — *Geofys. Publik. Oslo*, 1945, **13**, nº 5.
[19] J. Cabannes et J. Dufay. — *Ann. Géophys.*, 1946, **2**, 290.
[20] D. Barbier. — Communication au colloque de Liège de septembre 1952.
[21] G. de Vaucouleurs. — *Ann. Phys.*, 12e série, 1950, **5** ; *Contrib. Institut Astrophys.*, *A*, nº 64, 74 et 88.
[22] D. Barbier. — *Ann. Géophys.*, 1947, **3**, 227.
[23] K. Störmer. — *Terr. Magnetism*, 1939, **44**, 7.
[24] M. et J. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1834.
[25] Ch. Fehrenbach. — *L'Astronomie*, 1947, **62**, 129.
[26] Bulletin S. P. I. M., *Observations ionosphériques et solaires.*
[27] Bulletin d'information du L. N. R. (B. I. F.), 1949, **4**.
[28] J. Dufay et Tcheng Mao-Lin. — *Ann. Géophys.*, 1947, **3**, 153.
[29] D. Barbier. — *Ann. Astrophys.*, 1945, **1**, 224.
[30] L. Vegard. — *Geofys. Publik. Oslo*, 1945, **16**, nº 7.
[31] J. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 690.
[32] S. Pasternack. — *Astrophys. Journ.*, 1940, **92**, 129.
[33] C. Ufford et R. M. Gilmore. — *Astrophys. Journ.*, 1950, **111**, 580.
[34] M. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2344.
[35] J. Dufay. — *Ann. Géophys.*, 1951, **7**, 1.
[36] E. Vigroux. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 149.
[37] D. Barbier, J. Dufay, D. Williams. — *Ann. Astrophys.*, **14**, nº 4, 399.
[38] Lord Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.*, *A*, 1929, **124**, 395.
[39] M. Nicolet. — *Ann. Géophys.*, 1952, **8**, nº 2, 141.
[40] L. Vegard. — *Geofys. Publik. Oslo*, 1938, **12**, nº 7 ; L. Vegard et G. Kvifte. — *Ibid.*, 1945, **16**, nº 7.
[41] A. B. Meinel. — *Public. Astron. Soc. Pacific.*, 1948, **60**, 373 ; *Astrophys. Journ.*, 1951, **113**, 50 et 583.
[42] J. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 496.
[43] D. R. Wulf et L. S. Deming. — *Ter. Magn. Atmos. Elect.*, 1938, **43**, 283 ; D. R. Wulf. — *Journ. Opt. Soc. America*, 1935, **25**, 231.
[44] M. N. Saha. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **160**, 155.
[45] R. v. d. R. Woolley. — *Compte rendu Conf. Internat. C. N. R. S. Lyon*, 1947.
[46] S. K. Mitra. — *Science et culture*, 1938, **3**, 496.
[47] F. Link. — *Publik. prazske hverdarny*, *C*, Praha, 1940, **14**.
[48] P. Swings. — *Monthly Notices R. A. S.*, 1943, **103**, 86 ; *Symposium on planetary Atmospheres*, Yerkes Obs., 1947.
[49] D. R. Bates. — *Ann. Géophys.*, 1952, nº 2, **8**, 194.
[50] R. J. Havens et H. E. Lagow. — L'étude optique de l'atmosphère terrestre, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, *4e série*, 1952, **12**, 185 (colloque international).
[51] M. Dufay. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 419 ; L'étude optique de l'atmosphère terrestre, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, *4e série*, 1952, **12**, 141 (colloque international).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES FORMES POLYMORPHES DE LA CELLULOSE [1]

Par Charles LEGRAND

INTRODUCTION

La cellulose, constituant essentiel du monde végétal, a longtemps été considérée comme une substance amorphe. L'examen au microscope polarisant permit de lui attribuer une structure anisotrope et plus tard, les rayons X montrèrent que l'anisotropie de la cellulose de ramie est due à une structure microcristalline. La même vérification fut faite sur des celluloses d'origines très diverses.

En même temps, la constitution chimique de la cellulose faisait l'objet de nombreux travaux. Nous ne referons pas l'historique, même bref, des diverses conceptions qui ont successivement prévalu ; nous rappellerons seulement les hypothèses actuellement retenues.

Des arguments d'ordre chimique font concevoir la cellulose native comme un enchaînement de groupes glucopyraniques liés en 1-4 par des ponts d'oxygène glucosidiques (fig. 1). Au groupe hexagonal

Fig. 1.

glucopyranose plan qui comporte des tensions, on a pu substituer des cycles « sans tensions », qui respectent la symétrie tétraédrique du carbone. Les rayons X ont confirmé cette conception ; en effet, les

(1) Thèse présentée le 30 mai 1952 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques.

diagrammes de rayons X, fournis par la cellulose, établissent un réseau de translation monoclinique ; la translation, le long d'une chaîne (axe *b*) soit 10,3 Å fait apparaître le groupe cellobiose tandis que le groupe spatial $P2_1$ implique le reste de glucose comme unité structurale.

La figure 2 montre la maille élémentaire qui résulte des travaux de Meyer et Mark (1) et Meyer et Misch (2) et que caractérisent les paramètres :

$a = 8{,}35$ Å $\quad b = 10{,}3$ Å (période de fibre) $\quad c = 7{,}9$ Å $\quad \beta = 84°$.

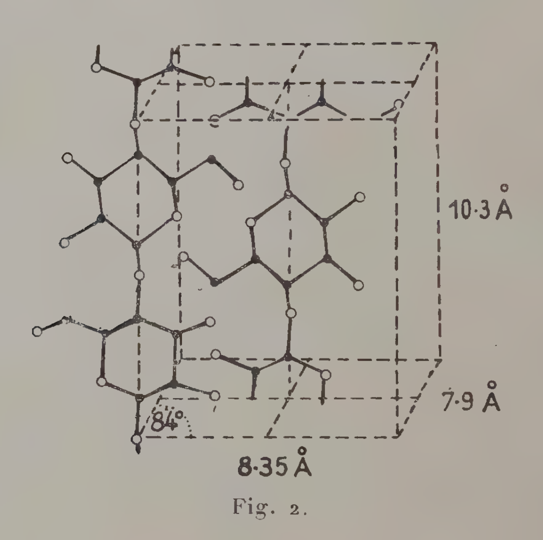


Fig. 2.

La maille contient quatre groupes glucose, soit deux chaînes, l'une passant par l'origine, l'autre par le centre de la cellule élémentaire. Les données des clichés de rayons X sont pauvres vis-à-vis du nombre élevé des paramètres (environ 130) à déterminer pour fixer les positions de tous les atomes de la maille. Les faits d'ordre chimique ont utilement guidé mais les angles des liaisons n'ont pu être précisés de façon définitive.

Ce qui précède concerne ce qu'on nomme la « phase cristalline », c'est-à-dire les régions où les chaînes cellulosiques manifestent l'ordre que traduisent les clichés de rayons X ; or, les même chaînes participent aussi de régions où cet ordre est perturbé au point de justifier le terme de « phase amorphe » qui leur a été appliqué. Seuls, les diagrammes de diffusion peuvent nous renseigner sur ce désordre.

A côté de la cellulose native, existe la cellulose dite « mercerisée » longtemps nommée, improprement, hydrate de cellulose ; elle montre

un réseau différent, caractéristique des celluloses régénérées, qui révèle le polymorphisme de la cellulose. Les travaux d'Andress (3) et Kratky (4) ont montré que ce réseau correspond également à une cellule monoclinique :

$$a = 8{,}14\ \text{Å} \quad b = 10{,}3\ \text{Å}\ \text{(période de fibre)} \quad c = 9{,}14\ \text{Å} \quad \beta = 62^\circ.$$

Les recherches, qui font l'objet du présent mémoire, ne concernent pas directement la structure de la cellulose au sens cristallographique du terme structure. Au lieu d'aborder ce problème par les méthodes classiques, il a semblé utile de voir comment l'observation du comportement physico-chimique de différentes celluloses, à l'aide de la diffraction des rayons X pouvait éclairer certains aspects du problème de la constitution des grandes molécules.

Le point de départ de ce travail a été fourni par la question posée depuis quelques années par M. le Professeur Champetier relativement au problème de la pénétration de l'eau dans la cellulose. Alors que des méthodes physiques et chimiques montrent que l'eau se fixe sur la cellulose dans des rapports approximativement stœchiométriques, certains auteurs contestaient la pénétration de l'eau dans le domaine « cristallin » de la cellulose, se fondant sur le fait que les diagrammes de diffraction de la cellulose sèche ou imbibée d'eau sont apparemment identiques.

Il a fallu, en premier lieu, élaborer une technique de rayons X qui fournisse des diagrammes de rayons X, aussi purs que possible, permettant des mesures précises. La première partie de ce travail sera donc consacrée à la description de la méthode expérimentale.

Les résultats obtenus feront l'objet de la seconde partie ; ils concerneront tout d'abord l'hydratation de la cellulose native et de la cellulose mercerisée. La nature et la stabilité d'autres formes polymorphes : cellulose III et cellulose IV seront étudiées dans les chapitres suivants. Une troisième partie sera réservée à une discussion plus strictement cristallographique : l'examen du groupe spatial de la cellulose.

PREMIÈRE PARTIE

LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

1. Les données du problème. — Il est frappant de constater, dans l'abondante littérature qui concerne la structure de la cellulose et de ses dérivés, la faible place réservée à la discussion des techniques expérimentales de rayons X et à la précision des mesures qu'elles

permettent. Certains travaux, encore récents, ont été effectués avec le rayonnement total de l'anticathode ; dans la majorité des cas, les auteurs utilisent un rayonnement simplement filtré pour éliminer la composante K_β du spectre.

Or, si un filtre de nickel élimine facilement la radiation K_β et une assez forte proportion du fond continu de courte longueur d'onde, il subsiste, autour de K_α et dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à celle de cette radiation, une large bande du spectre continu. Lorsqu'un tel rayonnement est diffracté par des cristaux, quasi parfaits, le diagramme accuse fidèlement le contraste qui existe entre les énergies respectives de K_α et des bandes voisines de même largeur spectrale. Le voile du cliché, si l'on ne considère pas la fluorescence de l'échantillon et les causes accidentelles de diffusion, n'est, dans ce cas, pas gênant. Par contre, dans le cas de cristallisation défectueuse, les raies sont remplacées par des taches dont la structure traduit la disposition irrégulière ou la déformation des motifs qui constituent les chaînes, l'étendue des domaines ordonnés et la répartition des orientations des chaînes autour d'une direction moyenne. Si en rayonnement monochromatique pur, la distribution des intensités, dans le plan équatorial, pour une tache donnée, est représentée par une fonction $f(\theta)$, θ étant l'angle de Bragg, lorsqu'à la radiation K_α se superpose un spectre continu, la répartition des intensités s'exprime par une fonction $g(\theta, \lambda)$. La présence des « traînées » qui unissent plusieurs taches dans les diagrammes de cristal tournant constituent un exemple bien connu de ce phénomène. La filtration ne convient donc qu'à l'obtention de diagrammes de contrôle destinés à observer des transformations importantes affectant le réseau cristallin.

Remarquons aussi que l'emploi d'un collimateur, s'il est choisi assez court et d'assez grand diamètre, avec le souci d'écourter le temps de pose, conduit à des figures de diffraction peu satisfaisantes. L'élargissement géométrique des raies, causé par la divergence du rayonnement, augmente encore les difficultés d'interprétation du profil des taches.

On connaît aussi les inconvénients de la diffusion par l'air au voisinage du faisceau central ; elle est la source d'un voile intense et par suite d'une perte de contraste lorsque les durées de pose deviennent importantes.

Il a paru nécessaire, en entamant une série de recherches sur la cellulose, d'éviter ces défauts et de mettre au point une méthode qui fournisse des diagrammes aussi purs que possible. A cette condition, de petites différences décelées sur les clichés pourront être attribuables à la substance diffractante elle-même.

Nous avons donc étudié une chambre à diffraction adaptée spécia-

lement à l'obtention de diagrammes de fibres et dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

1) Emploi d'un rayonnement X strictement monochromatique et focalisé.

2) Maintien du film dans le vide.

3) Maintien de l'échantillon en atmosphère contrôlée et à température déterminée.

2. Emploi d'un rayonnement strictement monochromatique pour les diagrammes de fibre. — Pour obtenir facilement un rayonnement X monochromatique, il suffit de diffracter le rayonnement contenant la longueur d'onde caractéristique par une face ou un clivage cristallin

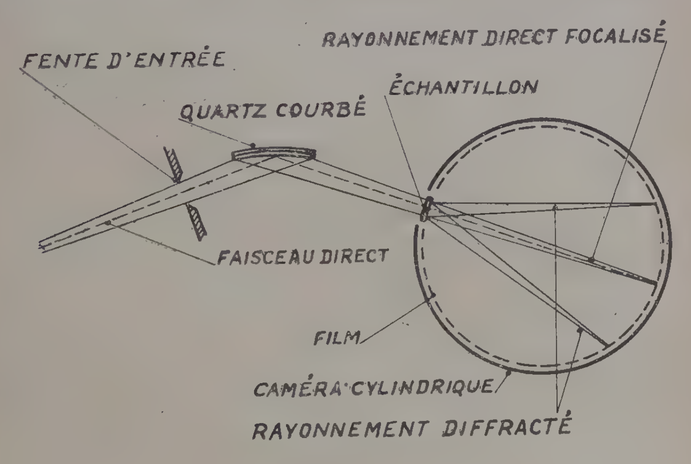


Fig. 3.

parallèle à des plans de fort pouvoir réflecteur. Un tel monochromateur plan s'obtient en utilisant par exemple un plan (200) du NaCl ou (202) du pentaérythrol ou encore le clivage (200) de la calcite. Avec cette technique, un collimateur est nécessaire ; pour obtenir une bonne définition des raies de diffraction, il faut choisir des ouvertures assez faibles ; le volume d'échantillon irradié est alors très faible et les durées de pose deviennent prohibitives. Il est possible d'utiliser des collimateurs de plus grande ouverture mais la définition géométrique des raies est beaucoup moins bonne et, en outre, la divergence du faisceau autorise le passage de longueurs d'onde voisines de la radiation K_α. Nos essais personnels nous ont fait rejeter cette technique impropre à fournir des clichés où de faibles différences d'aspect soient décelables. Elle nous paraîtrait toutefois inté-

ressante à considérer dans certains cas spéciaux, par exemple si l'on se proposait d'étudier au moyen d'un microcollimateur, les variations de texture cristalline au cœur et à la périphérie d'une fibre.

Comme nous disposions d'un tube démontable fournissant facilement des foyers fins (foyer optique de 0,3 mm. × 0,1 mm.) nous avons adopté le dispositif décrit par Guinier (5). La figure 3 schématise le montage. Le foyer F est la source d'un faisceau divergent de rayons X qui tombe sur le cristal de quartz courbé. La lame de quartz creusée cylindriquement avec le rayon 2R est appliquée dans une presse dont les parties rodées ont le rayon R. Les plans réticulaires (plans $10\bar{1}1$ du quartz) prennent donc une courbure 2R. Le dispositif est stigmatique : le faisceau réfléchi converge sur une petite droite parallèle aux génératrices du cristal. Notre premier montage comportait une lame de quartz courbée sur un support de rayon 250 mm. Nous avons adopté ensuite une lame taillée de façon que les plans réflecteurs fassent un petit angle (3°) avec la surface de la lame.

Ce montage préconisé par A. Guinier (6) permet d'utiliser une chambre de diffraction de plus grand diamètre et d'autre part, le cristal est rapproché du tube, ce qui augmente la luminosité.

3. La chambre de diffraction. — Au préalable, une remarque importante doit être faite : dans les diagrammes obtenus en rayonnement monochromatique, la focalisation ne s'observe que dans le plan équatorial qui est le plan normal à la lame de quartz et passant par le foyer. En effet, le faisceau monochromatique ne possède pas la symétrie cylindrique ; c'est un ensemble de rayons s'appuyant sur la petite droite focale normale au plan équatorial et dont la hauteur est déterminée par celle de la fente de sortie.

Aussi, un anneau de diffraction montre une largeur minimum dans le plan équatorial et s'épaissit de part et d'autre de ce plan ; sa largeur est maximum au méridien ; cet effet est diminué dans la mesure où l'on restreint la hauteur du faisceau. Pour les diagrammes de poudre, où ne se manifeste aucune orientation, l'observation est limitée strictement au plan équatorial et des chambres de faible hauteur peuvent être employées ; des hauteurs de faisceau de quelques millimètres peuvent être utilisées car il est sans importance que les raies s'élargissent très vite de chaque côté de l'équateur ; la même tolérance ne peut être acceptée pour des diagrammes de fibre ; il est impossible d'obtenir la même résolution pour toutes les lignes de couche ; on améliore cette résolution en restreignant la hauteur du faisceau d'où une augmentation du temps de pose ; un compromis peut être trouvé entre les deux variables : la hauteur du faisceau sera choisie de façon à garder une bonne résolution au voisinage de l'équateur, par exemple jusqu'à la ligne de couche ($h2l$) mais compatible avec une pose de durée acceptable.

Le diagramme présentera une région excellente, au voisinage de l'équateur, entourée par une zone où la résolution sera nécessairement moins bonne mais suffisante pour que des observations intéressantes puissent être effectuées même sur des interférences méridiennes. Pour juger de cette mise au point, l'observation des raies fines, fournies par une substance témoin comme de la poudre d'aluminium ou de quartz, suffit généralement. D'autre part, la difficulté peut être résolue de la façon suivante : un premier diagramme est exécuté, les fibres étant montées verticalement, puis un second est enregistré sur un autre film, les mêmes fibres étant amenées dans le plan équatorial, mais toujours maintenues perpendiculairement au faisceau incident. Comme la méthode exposée ne se propose pas de fournir de simples clichés de contrôle mais doit concourir à des recherches précises et délicates, il n'est pas prohibitif d'exiger deux clichés pour caractériser une fibre.

Les conditions auxquelles doit satisfaire la chambre sont donc les suivantes :

1) L'échantillon doit se trouver à la périphérie de la chambre cylindrique, dans un plan tangentiel à la surface interne.

2) L'échantillon de fibres doit être placé par une manœuvre simple très exactement verticalement ou horizontalement.

3) Il doit pouvoir être traité sans démontage, en phase gazeuse conditionnée.

4) Le film doit être maintenu dans le vide.

La chambre à vide (élévation, fig. 4) consiste en un cylindre d'acier alésé intérieurement (1) ouvert à sa partie supérieure. Le couvercle (2) assure l'étanchéité grâce au joint torique et aux vis moletées (8). Un cône rodé (3) en acier inoxydable constitue l'espace-laboratoire où se trouve l'échantillon. A la partie inférieure est fixée la canalisation de pompage (4). En regard du cône, à son opposé et sur le même diamètre de la chambre est percé un orifice circulaire (5) qui contient le puits (6) destiné au faisceau primaire et qui est utile aux réglages de la position de la chambre ; un disque (7) d'acier assure l'étanchéité.

La chambre est supportée par trois pieds disposés à 120° qui prennent appui sur un disque nanti des classiques repères « trait, point, plan ». Le réglage de la chambre, une fois opéré, sa remise en place peut être effectuée très fidèlement. Le film (de format 9×12 cm.) est maintenu au fond de la chambre dans une encoche convenable et à la partie supérieure par un segment de bronze qui assure une fixation bien meilleure que les ressorts d'acier habituels. Le diamètre intérieur de la chambre est 69 mm. ce qui correspond déduction faite de $0,12 \text{ mm.} \times 2 = 0,24$ mm. pour tenir compte de la

position de la fibre moyenne du film, à un diamètre effectif de 68,76 mm. Ce diamètre correspond à une circonférence $\pi.D = 216$ mm. Le choix de cette dimension provient de celui de la constante choisie : 0,02 mm. par minute d'arc pour les angles $2\,\theta$.

La partie la plus délicate de la chambre est le cône rôdé qui

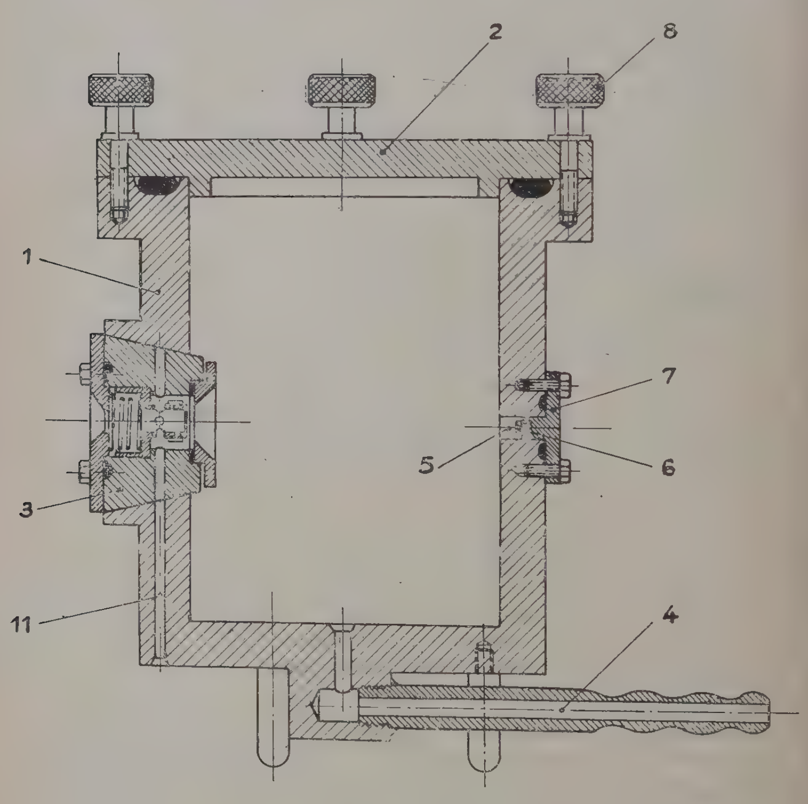


Fig. 4.

contient l'échantillon. La figure 5 en fournit la coupe. Ce cône d'acier inoxydable (1) a été conçu pour qu'une petite pièce support d'échantillon (2) soit facilement fixée à l'intérieur ; un ressort (3) assure la butée de cette pièce contre l'épaulement (4) afin que la position de l'échantillon soit bien définie. Un logement (5) est prévu dans la pièce (2) pour y placer les fibres qui sont maintenues tendues par la bague fendue (6). Ce dispositif assure la fidélité de la position de l'échantillon par rapport au cône rôdé ; le rôdage est effectué de

façon que le plan médian de l'échantillon coïncide exactement avec la circonférence de la chambre. Plusieurs supports d'échantillons (pièce 2) ont été préparés pour deux raisons :

a) assurer la possibilité de préparer des échantillons au moyen d'un traitement convenable sans pour cela immobiliser la chambre,

b) posséder un jeu de fentes de sortie « rectificatives » variées.

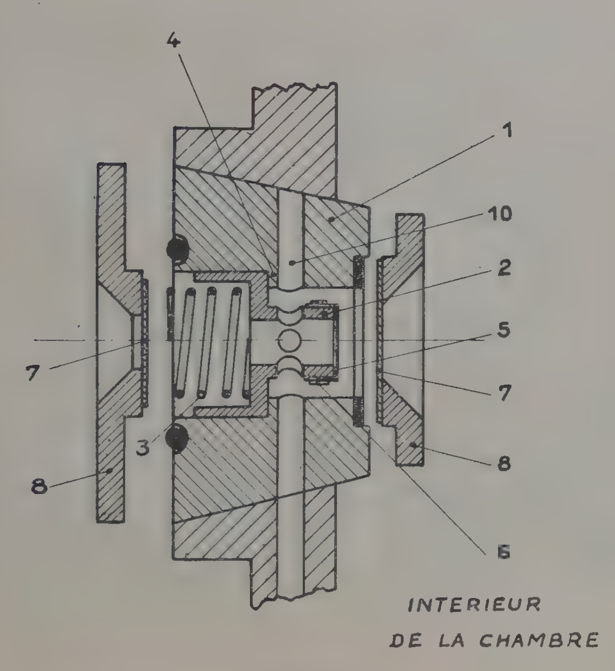


Fig. 5.

Nous verrons, en effet, qu'il est possible de préparer les échantillons *in situ*, dans la chambre même, mais toutes les fois que cette préparation exige un certain temps et qu'il est possible de transporter l'échantillon sans dommage de l'enceinte où il a été traité dans la chambre, l'emploi de ces porte-échantillons échangeables procure un gain de temps.

Le second point concerne un détail important ; le porte-échantillons alésé intérieurement cylindriquement vers l'extérieur de la chambre est percé du côté de l'échantillon d'un orifice carré ou rectangulaire qui joue le rôle d'une fente « rectificative » de sortie. En effet, la fente de sortie prévue habituellement, se trouve rejetée du

fait du diamètre choisi pour la chambre, tout près de la presse contenant la lame cristalline; on ne se trouve donc pas dans les meilleures conditions pour éliminer le rayonnement diffusé près du centre. La fente pratiquée dans le porte-échantillon et tout près de celui-ci contribue à l'élimination du rayonnement diffusé. Les différents supports d'échantillons correspondent à des dimensions

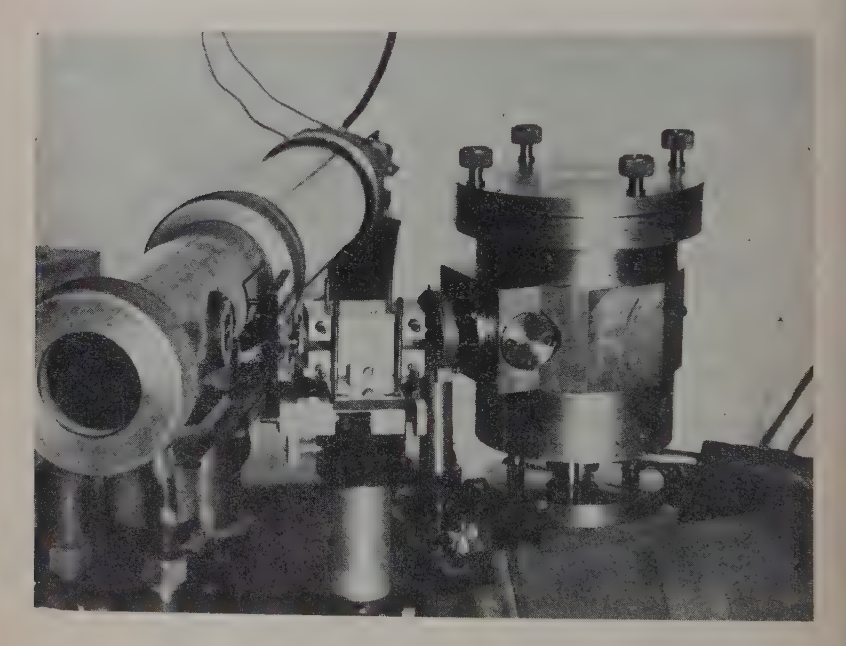


Fig 6.

variables de l'orifice, donc à diverses largeurs angulaires de faisceau. Le cône est fermé vers l'extérieur et l'intérieur de la chambre par des fenêtres de béryllium (7) maintenues par joints toriques et les anneaux d'acier (8). Ces fenêtres ont été amincies à 0,1 mm. et leur absorption est négligeable pour CuKα. Des fenêtres d'aluminium ou d'autres matières peuvent être substituées si le diagramme de ces substances ne gêne pas. Un ergot fixe la position du porte-échantillon par rapport au cône. Des repères sont gravés sur celui-ci et sur le statif de la chambre pour qu'à l'aide d'une rotation convenable, on dispose de l'extérieur les fibres, soit verticalement, soit horizontalement. Le cône est percé de deux canaux (10) disposés

à angle droit et vers le milieu de la pièce. Il joue le rôle d'une clé de robinet ; les orifices d'un même canal sont en communication avec des tuyères d'acier inoxydable, fixées au statif de la chambre par joints toriques, servant à l'amenée et à l'évacuation de la phase gazeuse qui agit sur les fibres. Un canal de petit diamètre (11) (fig. 4) percé dans la paroi de la chambre, permet d'introduire un couple thermo-électrique dont la soudure vient par l'un des canaux (10) juste au-dessous de l'échantillon ; à la partie inférieure, un masticage assure l'étanchéité. Des trous latéraux sont pratiqués dans le porte-échantillons de façon que les fibres soient bien immergées dans la phase gazeuse que l'on fait circuler. Le chemisage ininterrompu en acier inoxydable, sur leur parcours, permet l'emploi de gaz corrosifs. Lorsqu'un traitement chimique pendant l'exécution du diagramme n'est pas nécessaire, la fenêtre intérieure du cône devient inutile ; les tuyères (9) sont alors remplacées par deux disques pleins ; l'échantillon se trouve donc ainsi dans le vide.

Pour obtenir des diagrammes à une température différente de la température ambiante, on substitue au cône rôdé d'acier inoxydable un cône identique tourné dans une matière plastique convenable ; le nylon a été essayé à cause des facilités qu'il présente pour le travail mécanique ; il serait désirable d'utiliser une matière qui soit encore un meilleur isolant thermique ; une circulation d'eau dans la paroi de la chambre au voisinage du cône s'oppose à toute élévation de température du corps de la chambre. La température de l'échantillon peut atteindre 120° C et les graisses à silicones employées pour le cône rôdé assurent l'étanchéité à cette température.

La figure 6 reproduit la vue de l'ensemble du montage.

4. **Réglage de la chambre**. — Nous ne reviendrons pas sur le réglage du monochromateur traité dans l'ouvrage de Guinier (7). Nous donnerons seulement quelques indications sur la mise en place de la chambre. Celle-ci repose sur un disque portant les entailles trait-point-plan de sorte que le réglage est définitif. Ce disque est solidaire d'un banc d'optique. Des écrans fluorescents minces sont montés à l'emplacement du puits et à celui de l'échantillon. En fermant au maximum la fente d'entrée qui limite le faisceau monochromatique, on règle le banc pour que l'axe du faisceau se confonde avec le diamètre de la chambre.

La distance de la chambre au quartz est déterminée de façon à obtenir au point de focalisation le meilleur dédoublement des composantes α_1 et α_2 du faisceau.

La fente d'entrée doit être réglée pour que le faisceau réfléchi passe à quelques dixièmes de millimètres à l'intérieur de la fente voisine de l'échantillon. Une bandelette de film « Pathelith » disposée

à la place de l'échantillon permet de comparer l'impact du faisceau de rayons X à un léger voile optique qui correspond à l'image de la fente. Le réglage de la fente d'entrée se fait par retouches successives ; il n'est valable, bien entendu, que pour le porte-échantillon considéré.

5. Facteurs responsables de la précision des mesures. — L'échantillon consiste en un ruban plat formé de fibres juxtaposées disposées aussi parallèlement que possible dans le logement prévu dans le support d'échantillon. On donne aux échantillons une épaisseur faible — 0,3 mm. au maximum de sorte que la distance de l'échantillon au film soit bien définie. La faible épaisseur est compensée par l'irradiation d'une surface importante — de l'ordre de 3 à 4 mm² — et les durées de pose sont plus courtes qu'avec un rayonnement filtré fourni par un collimateur de diamètre 0,5 mm. — la comparaison s'effectuant pour une même chambre. Malgré la construction soignée de la chambre, une plus grande précision est obtenue par l'emploi de substances étalon disposées sur l'échantillon. Cette substance doit :

a) fournir des raies fines non ponctuées ;
b) présenter des distances réticulaires bien définies et assez proches de celles des interférences à étudier ;
c) la substance ne doit pas réagir avec les fibres.

Après la poudre d'aluminium qui fournit des raies fines mais un peu éloignées des taches équatoriales centrales, nous avons choisi le quartz dont les raies correspondant aux distances réticulaires 4,25 Å et 3,34 Å nous ont été particulièrement utiles.

Le développement des films demande seulement les précautions habituelles.

Il reste ensuite à opérer sur les clichés des mesures aussi précises que possible. Si la distance des raies de référence se mesure avec une précision relative de l'ordre de 1/1000 l'examen des taches exige souvent le secours du microphotomètre.

Après l'essai et la comparaison de plusieurs types de microphotomètres, l'appareil étudié par Mme et M. Vassy nous a paru le mieux adapté à ce travail. Ce microphotomètre utilise une méthode de zéro et fonctionne à flux lumineux constant. La faible superficie du spot explorateur, nécessaire à la précision de l'enregistrement entraîne à une mise en évidence du grain de l'émulsion assez gênante. Malheureusement, l'emploi d'émulsions photographiques à grains plus fins ne peut être envisagé car, inévitablement, les durées de poses seraient considérablement accrues.

Les figures 1 et 2 de la planche H.T. reproduisent des diagrammes de ramie.

DEUXIÈME PARTIE

LES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS POLYMORPHES DE LA CELLULOSE LEUR COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE L'EAU

CHAPITRE PREMIER

LA CELLULOSE NATIVE

1. Le problème de l'hydratation. — Si l'avidité de la cellulose pour l'eau est un phénomène bien connu, le mode de pénétration de l'eau est encore très discuté.

Pour la théorie micellaire, l'absorption d'eau s'effectuerait à la surface de ces micelles qui se présenteraient comme des éléments discrets micro-cristallins assemblés par un ciment de cellulose amorphe. Cette interprétation ne retiendra pas notre attention car les propriétés de la cellulose s'expliquent beaucoup plus aisément par la théorie dite de la « structure continue » selon laquelle la longueur des chaînes cellulosiques dépasse largement celle des régions cristallines ; ainsi une même chaîne peut participer à la fois à des régions cristallines et à des régions amorphes. Les régions de la fibre, où l'arrangement régulier des chaînes est le moins prononcé, doivent être celles où la pénétration de l'eau est la moins contrariée par l'attraction mutuelle entre chaînes ; en effet, dans ces régions, les forces de valences secondaires et les autres forces moléculaires superficielles sont moins complètement saturées qu'elles ne le sont dans le réseau cristallin ; des molécules étrangères comme celles de l'eau pourront être plus fortement liées par ces forces. On dit que ces régions sont plus accessibles.

D'autre part, un fait a souvent été invoqué par les auteurs qui se sont préoccupés de la question : les diagrammes de diffraction de rayons X de la cellulose sèche et de la cellulose imbibée d'eau sont apparemment identiques. Le rapprochement de ce fait et de l'idée précédemment exposée a conduit ces auteurs à concevoir une absorption limitée à la portion amorphe des fibres. P. H. Hermans dans son livre *Contribution to the Physics of Cellulose Fibres* (8) a exposé cette hypothèse. Il écrit notamment (p. 4) : « Nous désignerons la substance amorphe comme gonflable et la partie cristalline comme non gonflable ». Une étude détaillée des phénomènes d'absorption lui

fait admettre que le pouvoir absorbant est une fonction de la quantité de matière amorphe et qu'il peut être considéré comme une mesure relative approximative de la teneur des différentes fibres en substance amorphe. Il montre également que la vitesse de diffusion de l'eau dans la cellulose, aux faibles teneurs, est un phénomène très lent manifestant le coefficient de température d'une réaction chimique.

Le fait que l'eau est chimiquement liée à la cellulose avait été montré en 1933 par G. Champetier (9) qui a employé, en la modifiant, la « méthode des restes » de Schreinemakers. Étudiant le système témoin : cellulose-eau-corps A (où A a été l'hyposulfite de sodium et la pyridine), il a établi qu'il existe un rapport stœchiométrique simple entre la cellulose et l'eau qu'elle fixe au sein d'une solution saline. Les valeurs trouvées font penser à l'existence de l'hydrate de cellulose répondant à la formule : $2C_6H_{10}O_5 . H_2O$.

Pour que cette formule ait un sens certain, il fallait cependant montrer que l'eau pénètre bien dans tout le réseau de la cellulose, y compris les régions les mieux ordonnées. G. Champetier a fait remarquer qu'il n'est pas toujours légitime d'admettre que le réactif n'a pas pénétré dans la masse de la cellulose parce que le diagramme de rayons X n'est pas modifié. « S'il est incontestable — écrit-il — (10) qu'une modification du diagramme de diffraction de rayons X traduit une déformation du réseau, résultant d'une pénétration des réactifs dans la maille cristalline, l'inverse n'est pas toujours vrai. Si les dimensions des molécules intruses sont suffisamment petites par rapport aux espaces lacunaires du réseau, le réactif peut très bien s'introduire dans la maille sans la déformer ».

Il a donc paru nécessaire, pour clore la controverse engagée, de répéter les expériences de diffraction de rayons X, en bénéficiant des avantages de la nouvelle technique.

2. **Résultats expérimentaux**. — Les mesures effectuées concernaient :

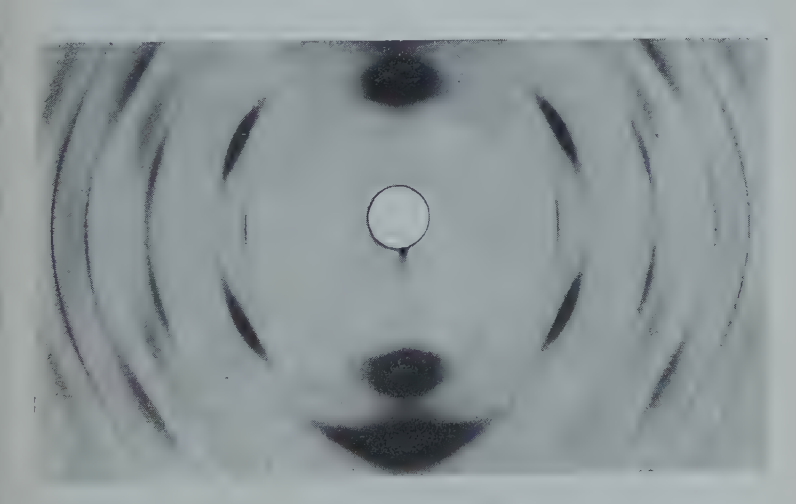
a) la détermination de la maille cristalline ;

b) l'estimation des intensités relatives des interférences équatoriales (101) ($10\bar{1}$) et (002).

Les échantillons ont été prélevés sur différents lots de ramie délignifiée et blanchie d'origines différentes. La dessiccation a été opérée de diverses manières : dans l'air en présence de P_2O_5, à température ordinaire ou à 105°, dans le vide en présence de P_2O_5. Le plus souvent, les échantillons ont été traités après qu'ils aient été mis en place dans la chambre ; la durée de traitement a varié de 15 heures à 3 jours. L'hydratation a été rendue aussi totale que possible par immersion des échantillons dans l'eau ou séjour des fibres dans la vapeur d'eau à des températures variant entre 20° C et 100° C.



Cellulose native (fibres de ramie). Interférences équatoriales.



Cellulose native (fibres de ramie). Interférences méridiennes.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

a) *La maille cristalline.* — La détermination précise des paramètres a, c, et β qui caractérisent la base de la cellule élémentaire est une opération délicate ; en effet, les clichés de diffraction ne permettent pas d'opérer sur des interférences d'ordre élevé qui sont trop faibles pour se laisser mesurer avec précision. On doit utiliser les trois distances réticulaires correspondant aux trois interférences équatoriales les plus centrales et les plus intenses : (101) $(10\bar{1})$ et (002).

La projection de la maille sur le plan de base : ac, plan (010) est représentée par la figure 7.

On sait que pour les faibles valeurs de l'angle θ de Bragg, une petite variation de θ entraîne une variation assez importante de la distance réticulaire correspondante.

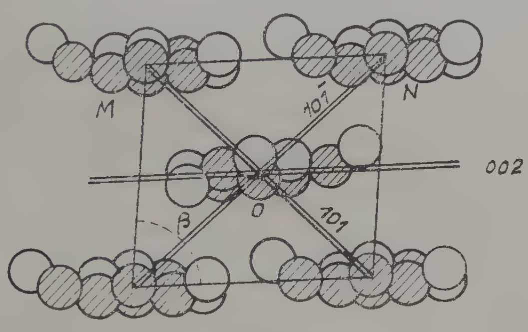


Fig. 7.

En effet, en différenciant la relation de Bragg, il vient :

$$\frac{\delta d}{d} = -\frac{\delta\theta}{\operatorname{tg}\theta}.$$

Ainsi, pour les interférences considérées, à une variation de θ de 1′ correspondent les variations suivantes de d :

pour (101) 0,013 Å, pour $(10\bar{1})$ 0,011 Å, pour (002) 0,0056 Å.

Si l'interférence (002) se laisse mesurer avec une certaine précision (à moins de 2′ près pour θ), les interférences (101) et $(10\bar{1})$ en raison du flou qui les caractérise, manifestent sur les enregistrements microphotométriques des maxima assez aplatis pour lesquels une erreur de 3′ sur l'angle θ correspondant doit être admise. Dans les meilleurs cas, les déterminations des distances réticulaires seront donc effectuées en tenant compte des erreurs maxima suivantes :

pour $d_{(101)}$ $\Delta d = 0{,}04$ Å, $d_{(10\bar{1})} \pm 0{,}03$ Å, $d_{(002)} \pm 0{,}01$ Å.

Il est possible d'examiner dans quelle mesure chacun des paramètres a, c, et β sera affecté par ces erreurs expérimentales. Pour le montrer, considérons la construction géométrique approchée qui permet d'établir graphiquement la surface de la maille (fig. 8). Le fait que la maille est presque orthorhombique ($\beta = 84^\circ$) et que l'angle α entre les diagonales de la base et les normales aux plans 101 et $10\bar{1}$ est petit, entraîne une faible différence de longueur, proportionnelle à α^2, entre la normale et la demi-diagonale.

Nous pouvons donc tracer 3 droites parallèles distantes l'une de l'autre de $d_{(002)}$. D'un point O quelconque pris sur la droite médiane, traçons les arcs de rayons $d_{(101)}$ et $d_{(10\bar{1})}$. Leurs intersections avec les deux droites parallèles fournissent les sommets de la maille (avec une

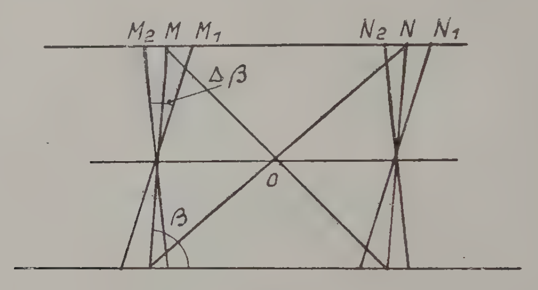


Fig. 8.

erreur du second ordre). Pour se rendre compte de l'influence des erreurs commises sur les valeurs de $d_{(101)}$ et $d_{(10\bar{1})}$, il suffit de répéter la construction précédente en traçant à partir de O les arcs de rayons $(d_{101} \pm \Delta d_{101})$ et $(d_{10\bar{1}} \pm \Delta d_{10\bar{1}})$. Les points M et N, sommets de la maille sont remplacés par les segments M_1M_2 ; N_1N_2 ; la longueur de chacun de ces segments est d'environ 0,09 Å puisque les diagonales sont sensiblement à 45° des côtés a de la maille.

Nous voyons que les erreurs admises pour $d_{(101)}$ et $d_{(10\bar{1})}$ entraînent pour M et N la possibilité de se répartir entre M_1 et N_2. Le paramètre a ne pourra être défini qu'à 0,09 Å près. Cette dispersion des sommets de la maille a pour conséquence l'indétermination $\Delta\beta$ pour l'angle β.

En admettant une valeur approchée de 8 Å pour c, la relation $C/2 . \Delta\beta = 0{,}09$ Å donne à $\Delta\beta$ la valeur approximative de 0,02 correspondant à un angle de 1°10′ environ. L'angle ne sera donné qu'à $\pm 35'$ près.

Considérons maintenant le côté c de la maille. De la relation : $2d_{(002)} = c \sin \beta$ nous tirons :

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta d_{(002)}}{d_{(002)}} + \frac{\Delta \mid \sin \beta \mid}{\mid \sin \beta \mid} .$$

Nous avons vu que la mesure de $d_{(002)}$ peut être assez précise :

$$\frac{\Delta(d_{002})}{(d_{002})} = \frac{0{,}01}{3{,}90} = 0{,}0025.$$

D'autre part :

$$\frac{\Delta \mid \sin \beta \mid}{\mid \sin \beta \mid} = \frac{d\beta}{\operatorname{tg} \beta} = 0{,}0025$$

en tenant compte de la valeur trouvée pour $\Delta\beta$ et d'un angle β de 84°.

L'erreur sur c atteint donc au total une valeur maximum de 0,5 o/o. Ce paramètre peut être fourni à ± 0,04 Å près et dans une série de mesures, ses valeurs se dispersent dans une zone généralement étroite. Pour α et β, au contraire, la dispersion de leurs valeurs particulières autour de la valeur moyenne est au moins deux fois plus grande.

Physiquement, ce fait est en relation avec l'existence d'un ordre meilleur entre les plans des anneaux des restes glucose (plans 002) qu'entre les chaînes elles-mêmes.

Nous avons insisté sur cette évaluation des erreurs, parce que, à notre connaissance, aucun auteur n'a abordé cette discussion qui présente pourtant une certaine importance. En effet, il faut posséder une idée exacte de la précision des mesures afin de critiquer avec certitude les variations possibles de maille. D'autre part, les incertitudes caractéristiques de chaque paramètre peuvent être reliées au désordre tridimensionnel qui affecte les chaînes.

Le tableau I fournit les résultats relatifs à quatre lots de ramie examinés ; nous avons ajouté la valeur des paramètres moyens qu'on en déduit et les résultats publiés récemment par Kiessig (11).

Tableau I. — *Cellulose native.*

Echantillons	a	c	β	Surface de la base
Ny_1	8,09 Å	7,87 Å	83°30′	63,3 A^2
Ny_2	8,13	7,84	83°45′	63,3
c	8,18	7,79	85°	63,5
E	8,26	7,83	85°12′	64,4
Moyenne de nos résultats	8,16	7,83	84°20′	63,6
Moyenne des résultats de Kiessig	$8{,}16_7$	$7{,}84_4$	84° 5′20″	63,8

On vérifie la dispersion assez notable des paramètres a et β et une assez bonne concordance des paramètres c.

Il était légitime de se demander si l'origine de l'échantillon, les traitements de délignification et de blanchiment qu'il a subis ne pouvaient être cause de petites différences dans les dimensions de la maille. L'imprécision de l'évaluation de a et β ne permet pas de répondre positivement. Mais les valeurs trouvées pour la distance réticulaire $d_{(002)}$ sont généralement très concordantes pour une ramie d'origine donnée ; les fluctuations des résultats sont de l'ordre de 2′ au maximum autour de la valeur moyenne $\theta_{(002)}$ alors que d'un lot à un autre on constate parfois une différence de 7 à 8′. Ceci prouverait que l'on ne se trouve pas en présence de constantes bien définies et que de petites différences individuelles peuvent intervenir pour modifier les paramètres. En conséquence, il n'est pas possible de donner, avec une grande précision, les paramètres d'un réseau cristallin de la cellulose native. Il suffit, pour définir la maille, d'adopter *des valeurs moyennes des paramètres* avec l'approximation établie plus haut. Donc, lorsqu'une recherche sera effectuée, mettant en jeu une transformation du réseau, il sera toujours prudent de déterminer, aussi exactement que possible, les constantes du réseau initial.

Il a été vérifié, sur chacun des lots de ramie examinés, que *par hydratation, aucune variation sensible des paramètres ne peut être mise en évidence* : les différences trouvées sont plus petites que les erreurs expérimentales admises et dans tous les cas plus faibles que les variations observées d'un échantillon à l'autre.

Cette constatation vérifie l'affirmation généralement répandue. Il reste donc à chercher si l'étude des intensités relatives des taches ne permet pas d'apporter d'autres renseignements.

b) *Les intensités.* — C'est en toute rigueur, l'intensité intégrée des différentes réflexions qui devrait être évaluée. En fait, comme la comparaison doit porter seulement sur les trois taches équatoriales (101) $(10\bar{1})$ (002) et que par hydratation on ne constate aucun changement du degré d'orientation des fibres, on peut se borner à enregistrer les intensités relatives sur l'équateur du film ; la base du profil des taches doit être déterminée aussi exactement que possible pour délimiter sur l'enregistrement l'aire correspondant à la tache et le fond continu ; on considère l'ensemble des deux taches (101) et $(10\bar{1})$, qu'il n'est pas possible de séparer suffisamment bien, par rapport à la tache (002) ; la comparaison s'effectue par la pesée des surfaces comprises entre les courbes et leurs bases.

On calcule le rapport $R = I_{(002)}/I_{(101)+(10\bar{1})}$ pour chaque cliché.

Le tableau II rassemble les moyennes des résultats obtenus pour les quatre lots de ramie. Dans la première colonne figurent les valeurs des rapports R_S pour la cellulose sèche ; dans la seconde, les valeurs des rapports R_H pour la cellulose humide. Dans la troisième, on a indiqué les rapports R_H/R_S.

Tableau II. — *Cellulose native.*

Echantillons	$R_S = \frac{I_{(002)}}{I_{(101)+(10\bar{1})}}$ cellulose sèche	$R_H = \frac{I_{(002)}}{I_{101+10\bar{1}}}$ cellulose humide	R_H/R_S
Ny_1	1,32	1,62	1,22
Ny_2	1,45	1,88	1,29
C.	1,46	1,85	1,27
E.	1,62	1,90	1,25

L'augmentation de l'intensité de la tache (002) par rapport à celle des taches (101) et $(10\bar{1})$ est extrêmement nette — de l'ordre de 25 o/o. Cette augmentation d'intensité relative peut s'expliquer de deux façons :

1° par l'accroissement de densité électronique des plans (002),

2° par une amélioration de l'ordre des chaînes contenues dans ces plans.

Cette dernière interprétation est assez peu probable : en effet, les plans (002), nous l'avons déjà vu, sont déjà les mieux ordonnés car les motifs qui les constituent échangent entre eux le maximum des valences secondaires. L'augmentation très sensible du facteur de structure $F_{(002)}$ relatif à ces plans ne peut s'expliquer que par l'introduction d'atomes d'oxygène entre les chaînes et dans leur plan. Théoriquement, le calcul de $F_{(002)}$ pour la cellulose sèche et pour la cellulose hydratée pourrait permettre d'estimer l'emplacement des atomes d'oxygène introduits, mais l'état actuel de notre connaissance des paramètres des atomes des restes glucoses n'est pas assez avancé pour justifier l'entreprise des calculs et l'espoir d'en tirer des conclusions valables.

Le fait expérimental certain à retenir est l'enrichissement des plans (002) par les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

3. Conclusions. — La mise en évidence de l'eau dans les régions les mieux ordonnées de la cellulose native (les régions cristallines dans la terminologie actuelle trop répandue) confirme les résultats acquis par G. Champetier à l'aide d'autres méthodes (9, 10). Elle met en échec la théorie déjà exposée (8) selon laquelle l'eau aurait seulement accès dans les zones les plus désordonnées, zones qui, précisément, ne coopèrent que très peu au diagramme de diffraction de Bragg. La diffraction des rayons X ne peut permettre d'évaluer la

quantité d'eau fixée par la maille élémentaire, mais la proportion de 1 molécule d'eau pour deux groupes glucopyranose a été établie chimiquement par G. Champetier ; il resterait à montrer comment se place la molécule d'eau entre les 4 groupes glucose qui l'entourent. Les fonctions hydroxyles doivent, évidemment, être considérées comme les points de fixation des molécules d'eau ; et ces mêmes fonctions sont déjà responsables des liaisons hydrogène qui unissent les chaînes cellulosiques d'une même nappe ; la réactivité des fonctions hydroxyles doit donc assurer le double rôle d'union des chaînes et de fixation de l'eau, ce qui revient à dire que, pour un certain nombre des liaisons, l'eau formera un chaînon intermédiaire. Il n'est pas certain que, pour toutes les cellules élémentaires, le schéma de liaison des hydroxyles primaires et secondaires soit le même : de faibles irrégularités du réseau — si l'on tient compte de la faiblesse de la liaison hydrogène — peuvent donner à la fixation de l'eau un caractère topochimique.

Une remarque doit être faite au sujet d'une comparaison formulée initialement par Tiselius et qui a souvent été reprise depuis : il s'agit de l'analogie possible entre la pénétration de l'eau dans la cellulose et dans les minéraux zéolitiques. L'hydratation et la déshydratation de la chabasie ont été étudiées par J. Wyart (12) qui, par la comparaison des intensités de certaines taches de diffraction, a montré que les 12 molécules d'eau de la maille occupent des positions définies, avec toutefois des perturbations dans la direction (111) qui peuvent être attribuées à l'agitation thermique. Il a été possible d'introduire du mercure dans ce minéral ; le diamètre de l'atome de mercure est, en effet, comme celui de la molécule H_2O d'environ 3 Å ; les diagrammes prouvent que ce métal participe à l'arrangement périodique du réseau en occupant la place de l'eau. Il peut être tentant d'appliquer à la cellulose, l'image de « l'éponge » appliquée aux zéolites par Mallard et G. Friedel, mais une observation plus attentive s'y oppose. En effet, les molécules d'eau ou de mercure sont, dans la chabasie, uniquement au contact d'atomes d'oxygène ou de calcium ; les liaisons sont extrêmement faibles ; le cas de la cellulose, où les fonctions hydroxyles ont un rôle important, est tout différent. Nous avons tenté l'introduction du mercure dans le réseau de la cellulose en soumettant les échantillons à la vapeur de mercure, dans le vide, à la température de 100° C : aucune augmentation du poids des échantillons, ni aucun changement dans les intensités des réflexions n'ont pu être observés.

Le comportement des deux substances vis-à-vis de l'eau n'est qu'apparemment semblable ; il faut, en effet, se souvenir que, dans l'un des cas, on est en présence d'un assemblage atomique et, dans l'autre, en face d'un édifice où la molécule garde son individualité.

CHAPITRE II

LA CELLULOSE MERCERISÉE

1. La théorie des deux hydrates. — Si la pénétration de l'eau dans le réseau ordonné de la cellulose native a longtemps été niée, il a été assez vite admis qu'un faible changement du diagramme de rayons X correspondant au réseau II manifestait le gonflement par l'eau.

La cellulose mercerisée, comme la cellulose native, révèle un

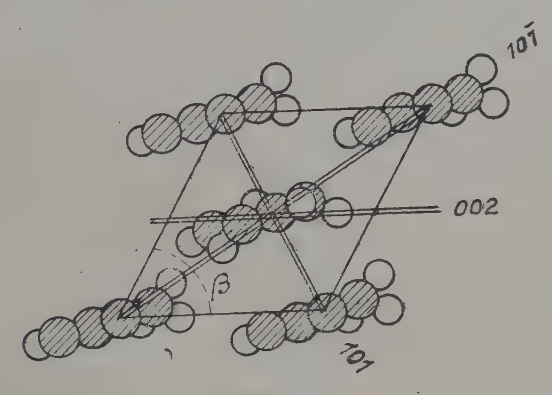


Fig. 9.

réseau monoclinique de paramètres un peu différents (sauf *b*). L'angle β de 62° fait que les chaînes ne peuvent se trouver comme pour la cellulose native approximativement dans les plans *ab*. Les chaînes font un angle d'environ 30° avec le côté *a*. La figure 9 correspond à la projection de la maille sur le plan *ac*.

Hermans et Weidinger (13) ont montré que pour la cellulose II, l'existence d'un réseau « étroit » et d'un réseau « large » était liée au taux d'humidité contenue dans les fibres. Pour ces auteurs, la pénétration de l'eau se traduirait seulement par le changement de position des plans (101) dont la distance réticulaire passerait de 7,35 Å à l'état anhydre, à 7,73 Å à l'état humide. Le tableau III rassemble les résultats de ces auteurs ainsi que ceux de Sakurada et Hutino (14) relatifs à l'existence d'un réseau encore plus élargi qui ne peut être obtenu à partir de l'action directe de l'eau sur la cellulose II, mais qui se forme quand certains composés de la cellulose contenant de l'eau sont décomposés à basse température; par exemple, si de l'alcali-cellulose I est lavé avec l'eau froide.

Une remarque doit être faite ; en reprenant le calcul des paramètres de ces différentes mailles, avec les distances réticulaires fournies, nous trouvons :

Pour le réseau « étroit » (cellulose II) :

$$a = 8{,}21\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 9{,}06\ \text{Å}.$$

Pour le réseau « large » (hydrate I) :

$$a = 8{,}63\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 9{,}24\ \text{Å}.$$

Tableau III. — *Résultats antérieurs.*

	a	b	c	β	$d_{(101)}$	$d_{(10\bar{1})}$	$d_{(002)}$
Cellulose II sèche	8,14	10,3	9,14	62°	7,35	4,45	4,01
Hydrate I	8,58	10,3	9,38	59°	7,73	4,44	3,99
Hydrate II	10,03	10,3	9,98	52°	8,98	4,41	3,95
(Sakurada et Hutino)							

Ce désaccord entre les valeurs des paramètres fournies par les auteurs et celles que l'on obtient en effectuant un calcul correct à partir de leurs données expérimentales, est susceptible de faire naître quelques doutes sur l'exactitude des résultats. Au contraire, pour la « Wasser-Cellulose » décrite par Sakurada (Hydrate II pour P. H. Hermans) le calcul apparaît correct.

Cet hydrate serait d'ailleurs peu stable, sa décomposition étant hâtée par une faible élévation de température ; c'est ainsi qu'à la température de 15°, la distance réticulaire $d_{(101)}$ évoluerait en 15 heures de 8,98 Å à 8,30 Å. Ainsi, la formation de l'hydrate I représenterait seulement une faible distance sur le chemin qui conduit de la cellulose II anhydre à la « Wasser-Cellulose ».

A partir du coefficient de dilatation du réseau par hydratation et des volumes spécifiques des celluloses II anhydre et hydratée, Hermans conclut à l'existence de deux hydrates dont la composition correspondrait à :

— soit $C_6H_{10}O_5\ \frac{1}{3}\ H_2O$ et $C_6H_{10}O_5\ 4/3\ H_2O$

— soit $C_6H_{10}O_5\ \frac{1}{2}\ H_2O$ et $C_6H_{10}O_5\ 3/2\ H_2O$.

Ces conclusions seront discutées au § 3 après l'exposé de nos propres résultats.

2. Résultats expérimentaux. — a) *Le premier hydrate.* — Il n'est pas possible d'examiner, de la même façon que pour la cellulose native, l'influence des erreurs expérimentales sur l'incertitude qui affecte les différents paramètres a, c et β ; en effet, la valeur de β — environ 60° — et la différence des longueurs des côtés a et c de la base, ne permettent pas de confondre les normales aux plans réticulaires (101) et $(10\bar{1})$ avec des demi-diagonales de la base de la cellule. Cependant, on peut se rendre compte, grossièrement, de la précision obtenue : pour une variation de θ de 1′ les variations corrélatives des distances réticulaires sont :

pour (101) : 0,02 Å pour $(10\bar{1})$ et (002) : 0,0066 Å.

Une erreur de 4′ sur la mesure de l'angle 2θ correspondant à l'interférence (101) entraîne donc un écart possible de $\pm$ 0.04 Å pour la valeur de $d_{(101)}$: une précision médiocre doit être escomptée pour cette interférence centrale ; au contraire, pour les interférences $(10\bar{1})$ et (002) la même erreur absolue ne cause qu'une incertitude de 0,013 Å. L'incertitude sur $d_{(101)}$ entraîne surtout une erreur appréciable sur la détermination du paramètre a. Le paramètre c est connu avec une meilleure précision.

Tableau IV. — *Ramie mercerisée sèche.*

Echantillons	Distance réticulaire			Paramètre de la maille			Surface
	$d_{(101)}$	$d_{(10\bar{1})}$	$d_{(002)}$	a	c	β	A²
A.	7,30 A	4,42 A	4,12 A	7,96 A	9,33 A	62°0	65,5
B.	7,25	4,41	4,08	7,95	9,22	62°3	64,9
C.	7,27	4,41	4,08	7,97	9,23	62°2	65,1
D	7,27	4,40	4,06	7,98	9,19	62°1	64,8
Moyenne des résultats.				$7,96_5$	9,24	62°15	65,1
Moyenne des résultats de Kiessig (11) .				$8,01_5$	9,12	62°5	64,8

Le tableau IV résume les résultats relatifs à quatre séries d'échantillons de ramie qui ont été mercerisés sans tension dans des solutions de soude caustique à 18 o/o ou 30 o/o pendant 30 minutes à la température de la chambre et lavés à l'eau distillée, puis séchés à l'air ou à l'étuve à 60° ou 100° C.

On constate que les valeurs du paramètre c se dispersent davantage autour de la valeur moyenne que celles du paramètre a ; ceci

s'oppose, d'après ce qui précède, à l'idée d'une maille parfaitement définie ; comme pour la cellulose native de petites différences apparaissent en relations avec la préparation de l'échantillon, le mode de séchage et sa rapidité et peut-être d'autres facteurs. Ceci incitera donc à ne tenir compte, pour les échantillons hydratés, que des variations de paramètres nettes et reproductibles.

L'humectation des fibres mercerisées a été réalisée de différentes façons : par immersion dans l'eau, dans la vapeur, à température ordinaire ou à 60° C. Les échantillons provenaient des quatre séries de ramies déjà examinées au chapitre premier. Le tableau V fournit les valeurs obtenues après ces différents traitements.

Tableau V. — *Ramie mercerisée hydratée.*

Echantillons	Distance réticulaire Å			Paramètre de la maille Å			Surface de base
	$d_{(101)}$	$d_{(10\bar{1})}$	$d_{(002)}$	a	c	β	A^2
A	7,45	4,45	4,08	8,20	9,29	61°5	66,9
B.	7,36	4,42	4,04	8,13	9,17	61°8	65,7
C.	7,42	4,43	4,05	8,24	9,23	61°3	66,7
D	7,40	4,43	4,04	8,17	9,20	61°5	65,9
Moyenne des résultats.				8,18	9,22	61°5	66,3
Moyenne des résultats de Kiessig (11) .				8,16	9,16	62°2	66,2

Nos résultats ne concordent avec ceux de P. H. Hermans et Weidinger que d'une façon qualitative : comme eux, nous mettons en évidence une dilatation du réseau, mais un examen plus détaillé montre de notables différences : nous n'avons jamais obtenu une variation de la distance réticulaire correspondant à l'interférence (101) de 0,40 Å comme ces auteurs, mais tout au plus de 0,15 Å. Par contre, nous avons observé un éloignement relatif des interférences $(10\bar{1})$ et (002) faible mais très net. En séchant et en hydratant successivement un échantillon sans le sortir de la chambre, les diagrammes successifs montrent très nettement le léger déplacement des taches $(10\bar{1})$ et (002). Pour la cellulose mercerisée sèche, la différence $d_{(10\bar{1})} - d_{(002)}$ est de l'ordre de 0,31 Å. A l'état humide, cette différence s'élève à 0,38 Å. Les enregistrements microphotométriques montrent ce léger déplacement des maxima relatifs à ces deux interférences et aussi une modification du profil des taches. La figure 10 reproduit les enregistrements de ces interférences; on voit que pour l'échantillon hydraté les maxima sont plus nets, plus aigus; les deux interférences sont mieux séparées.

Cet effet n'a pas été signalé, ni par Hermans, ni par Kiessig qui, deux ans après nous, a seulement observé une augmentation de 0,11 Å pour $d_{(10\bar{1})}$.

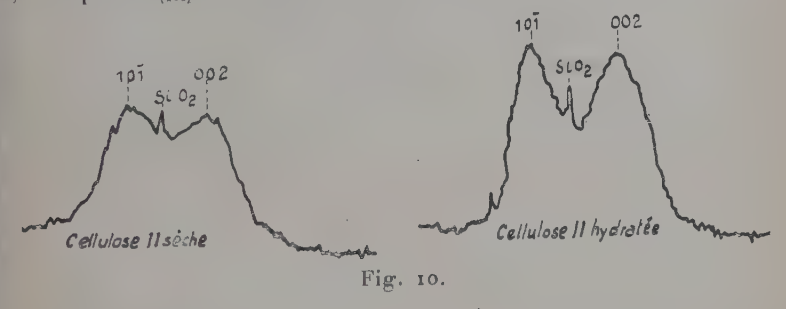


Fig. 10.

Les conséquences de ces variations des distances réticulaires quant aux dimensions de la maille sont les suivantes : le paramètre a augmente d'environ 2 o/o, le paramètre c reste inchangé et l'angle β diminue légèrement.

L'augmentation de la surface de la maille est un peu inférieure à 2 o/o, chiffre plus petit que celui des auteurs néerlandais qui l'estiment à 5 o/o environ.

Pour les intensités, une constatation analogue à celle qui a été faite pour la cellulose native peut être établie : l'intensité globale des interférences (10$\bar{1}$) et (002) comparée à celle de l'interférence (101) subit une augmentation d'environ 10 o/o quand l'échantillon est hydraté.

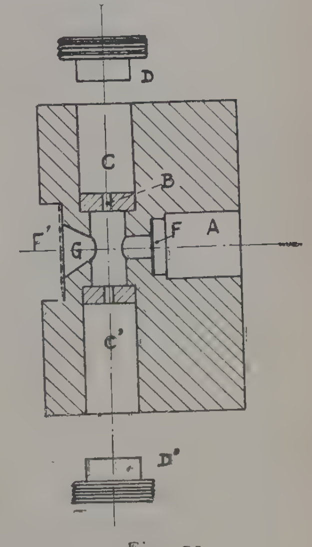


Fig. 11.

b) *Le second hydrate.* — On sait que la « Wasser-Cellulose » se forme lorsqu'on détruit le composé sodé par l'eau à basse température (6° à 8° C), les deux facteurs, dessiccation et élévation de température, intervenant rapidement pour faire évoluer cet hydrate vers la cellulose mercerisée. Nous avons observé la variation du réseau en fonction du temps. Une chambre en plexiglass (fig. 11) a été réalisée à cet effet. Le trou cylindrique A permet d'ajuster cette petite chambre sur le collimateur; les fibres sont tenues et B et B′ en leurs extrémités se trouvent dans les espaces, C et C′ où quelques gouttes d'eau

assurent l'imbibition constante. Deux fenêtres d'aluminium mince F et F′ assurent une bonne obturation ainsi que les bouchons rodés D et D′. Les clichés étaient pris sur film plan et en rayonnement simplement filtré; un piège éliminait le rayonnement primaire à la sortie de la chambre pour réduire la diffusion par l'air. La chambre et le porte châssis restant en place, la distance échantillon-film est demeurée rigoureusement constante pendant toute l'expérience.

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante : des fibres de ramie non tendues étaient immergées dans la soude 4N à la température ordinaire pendant 30 minutes, puis lavées abondamment à

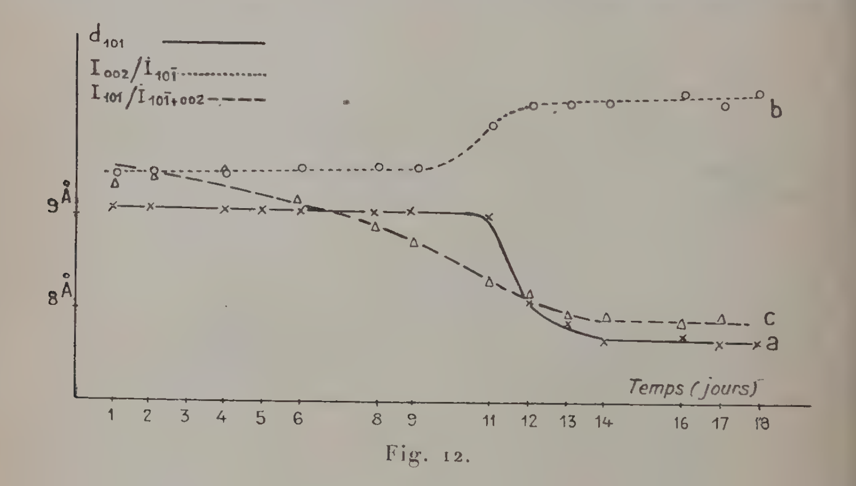


Fig. 12.

l'eau distillée glacée (+ 4°) pendant 30 minutes et abandonnées dans l'eau distillée à la glacière pendant 24 heures. Un échantillon était alors prélevé et monté dans la chambre en présence d'un petit excès d'eau. Les courbes de la figure 12 rendent compte des variations simultanées en fonction du temps de la distance réticulaire (101) et des rapports d'intensité :

$$I_{(002)}/I_{(10\bar{1})} \qquad \text{et} \qquad I_{(101)}/[I_{(10\bar{1})} + I_{(002)}].$$

Le second de ces rapports a été évalué, après estimation des aires correspondantes tandis que le premier qui concerne deux interférences très voisines repose sur la comparaison des hauteurs des pics.

On voit qu'après être demeurée constante une dizaine de jours, la distance réticulaire $d_{(101)}$ décroît assez brusquement pour se fixer à une valeur d'environ 7,70 Å, valeur supérieure à celle que nous avons trouvée pour la forme hydratée du réseau II en partant de la cellulose mercerisée sèche. Simultanément, l'intensité de la tache (002) aug-

mente et se rapproche de celle de l'interférence ($10\bar{1}$). Au contraire, la troisième courbe montre une décroissance à peu près continue de l'intensité de la tache (101) par rapport aux deux autres taches, pendant le processus de déshydratation lente.

La position de l'interférence ($10\bar{1}$) reste constante, mais l'on constate un léger rapprochement de la tache (002) par rapport à ($10\bar{1}$) dans la dernière phase de la déshydratation. Cet effet, minime, mais net, doit être comparé à celui que nous avons observé pour la déshydratation de la cellulose mercerisée.

3. **Interprétation.** — Dans le cas de la cellulose mercerisée, la dilatation de maille et l'augmentation relative des intensités ($10\bar{1}$) et (002) manifestent clairement l'entrée de l'eau dans le réseau II.

La technique expérimentale utilisée a permis de préciser ces variations et a mis en évidence un fait non encore signalé : le rôle de l'eau qui contribue à accroître l'ordre des régions qui participent à la diffraction des rayons X. En effet, la plus grande netteté des taches ($10\bar{1}$) et (002) prouve que les chaînes sont mieux ordonnées les unes par rapport aux autres ou encore que les régions ordonnées s'étendent latéralement sur une plus grande distance ; ces derniers phénomènes peuvent aussi se produire simultanément. Ceci est à rapprocher de ce que l'on sait de l'amidon. Meyer a déjà montré que ce corps très desséché fournissait un diagramme caractéristique d'une substance amorphe et que par humectation le diagramme de l'amidon devenait plus « cristallin ». Palmer et Schaw (15) ont signalé un fait analogue pour le pectate de sodium dont ils ont étudié la diffraction de rayons X en même temps qu'ils traçaient les isothermes d'absorption et de désorption de l'eau ; les diagrammes montrent des anneaux de plus en plus fins à mesure que la quantité d'eau croît et au contraire, de plus en plus diffus quand on sèche la substance ; le processus est réversible. Le même phénomène peut se constater pour la cellulose mercerisée à cette différence près qu'il est infiniment moins marqué.

Hermans et Weidinger ont cherché à déduire, en comparant la dilatation du réseau et le volume spécifique de la cellulose dans l'eau, la proportion d'eau liée à la cellulose. Ils utilisent l'équation de Sakurada et Okamura (16).

$$a = \varphi_{cr}(1 + \beta) - \varphi_{\omega}$$

où a représente le volume d'eau d'hydratation par gramme de cellulose, β le coefficient de dilatation du réseau, φ_{cr} le volume spécifique de la cellulose cristalline déduit des données de rayons X, φ_{ω} le volume spécifique de l'hydrate évalué par la mesure de la densité apparente dans l'eau.

De leurs données expérimentales, ils concluent à l'existence d'un hydrate $C_6H_{10}O_5, \frac{1}{3} H_2O$ ou $C_6H_{10}O_5, \frac{1}{2} H_2O$ dans le cas de l'action de l'eau sur la cellulose mercerisée et de l'hydrate $C_6H_{10}O_5$, 1,5 H_2O dans le cas de la « Wasser-Cellulose ».

Cette équation est intéressante en ce qu'elle tient compte de la contraction possible des molécules d'eau. Malheureusement, son emploi ne peut fournir que des résultats douteux ; en effet, la densité apparente des fibres dans l'eau est une grandeur difficile à mesurer. P. H. Hermans lui-même déclare que la densité dans l'eau « ne peut permettre d'interprétation quantitative ». Il obtient des résultats reproductibles seulement avec un processus expérimental déterminé.

En effet, le volume spécifique n'est pas une grandeur bien définie dans tout le volume d'une fibre. Le désordre des chaînes entraîne pour φ_ω une répartition statistique dont seulement une valeur moyenne peut être atteinte par la mesure de la densité apparente dans l'eau. D'autre part, l'extension du réseau qui fournit la valeur β n'est mesurable que pour les portions les plus « cristallines » des fibres, responsables des diagrammes de diffraction. On conçoit donc que les deux termes du second membre de l'équation précitée ne correspondent pas au même état physique de la substance.

Nos résultats expérimentaux confirment ces vues : nous avons trouvé pour le coefficient β dans le cas de l'hydratation de la cellulose mercerisée une valeur nettement plus faible que celle de 5 o/o proposée par Hermans et Weidinger. Ceci nous conduirait à admettre un rapport stœchiométrique de 0,15 mol. d'eau par molécule $C_6H_{10}O_5$; cette proportion apparaît anormalement faible.

Rappelons que par la méthode des restes qu'il a modifiée, G. Champetier a mis en évidence la formation de $C_6H_{10}O_5 - 1H_2O$. Nos dernières expériences relatives à la « Wasser-Cellulose » montrent qu'un départ d'eau des régions ordonnées affecte seulement, dans une première phase de la transformation, les intensités des réflexions sans causer de contraction du réseau. Il semble donc bien que l'emploi de l'équation utilisée par Hermans conduise à des conclusions très douteuses en ce qui concerne la formule des hydrates.

Nous devons en conclure que la diffraction des rayons X ne peut renseigner sur la formule de constitution de ces hydrates. Elle peut, par contre, éclairer sur le mode de fixation de l'eau dans la maille. L'évolution des intensités des interférences équatoriales est en effet très différente dans les deux cas :

Le premier hydrate manifeste une augmentation de densité électroniques des plans (10$\bar{1}$) et (002) qui montre que les molécules d'eau réunissent des chaînes de nappes différentes sans s'interposer entre les motifs qui se trouvent dans un même plan (101). Au contraire, la forte intensité d'interférence (101) sur les clichés de « Water-Cellu-

lose » manifeste cette présence de l'eau qui entoure donc complètement les motifs.

Il appartiendrait à d'autres méthodes de renseigner sur les liaisons de ces molécules d'eau avec les restes glucopyraniques et sur les véritables proportions de l'eau « d'hydratation » dans ces combinaisons.

L'augmentation de la distance réticulaire $d_{(101)}$ semble, dans une certaine mesure, être fonction de la température de lavage du composé sodé; en opérant dans la glace fondante et en exécutant les diagrammes à cette température, on s'aperçoit que l'interférence correspondante disparaît remplacée par une forte diffusion centrale. Ceci incline à penser qu'il est possible d'observer des gonflements plus notables que celui signalé par Sakurada. Remarquons d'ailleurs, que celui-ci donne la valeur 8,97 Å pour la valeur maximum de $d_{(101)}$ tandis que nous avons trouvé jusqu'à 9,15 Å.

Ceci nous confirme qu'à côté de l'eau d'hydratation, la « Water-Cellulose » possède de l'eau liée moins fortement dont la quantité peut varier selon les conditions de préparation.

CHAPITRE III

REMARQUES SUR LA MERCERISATION SOUS TENSION

On sait que les fibres cellulosiques maintenues sous tension mécanique ne sont qu'incomplètement mercerisées, alors que le même traitement exercé sur des fibres ne subissant aucune tension, provoque la transformation totale du réseau. Hess et Trogus (17) ont mis le fait en évidence et ils semblaient l'attribuer à un gonflement imparfait par la solution alcaline. La mercerisation incomplète peut aussi provenir du choix de la concentration et de la température de l'alcali. Sisson (18) a tracé les diagrammes concentration-température pour NaOH délimitant ainsi les domaines de mercerisation complète, de mercerisation partielle et de non transformation. La mercerisation incomplète se traduit par la coexistence sur les clichés de diffraction des interférences dues aux réseaux I et II; mais le mécanisme du phénomène n'est pas le même dans le cas de la mercerisation sous tension.

Nous avons d'abord vérifié que pour des concentrations sodiques variant de 10 à 12 0/0, des fibres de ramie non tendues se mercerisent incomplètement. Les clichés effectués avant lavage montrent la coexistence de la cellulose Na I et de la cellulose I. Les fibres lavées et séchées accusent un taux de cellulose II grossièrement proportionnel à celui de la cellulose Na I. Nos expériences ont ensuite porté

sur des fibres de ramie mercerisées avec des solutions de NaOH à 16 ou 30 o/o à la température de la chambre et pendant 30 minutes. Les fibres étaient disposées sur de petits tendeurs à vis, en acier inoxydable qui permettaient d'assurer une forte tension, non mesurée, mais reproductible dans les diverses expériences grâce aux repérages de longueurs. Les clichés de diffraction de rayons X étaient exécutés au cours des différentes phases de la mercerisation : sur le composé sodé, sur les fibres humides après lavage et sur les fibres séchées à 105°.

Dans tous les cas, le composé sodé apparaît seul sur les clichés, *le réseau de la cellulose native ayant totalement disparu.* C'est seulement au cours du séchage qu'à l'emplacement des taches (101) et (10$\bar{1}$) du réseau I se manifeste une tache diffuse. Lorsque le séchage progresse, la tache diffuse fait place aux interférences très nettes (101) et (10$\bar{1}$) du réseau natif, l'interférence (002) correspondant à ce réseau se superposant alors partiellement à l'interférence (002) du réseau II. L'expérience permet d'affirmer que l'effet de la tension s'exerce principalement pendant l'action de la solution sodée. En effet, les fibres gonflées par NaOH à 16 o/o sous tension puis lavées, la tension ayant été supprimée, montrent une forte proportion de cellulose I. A l'inverse, les fibres gonflées sans tension, mais tendues pendant le lavage ne révèlent que des traces de cellulose native. Avec NaOH à 30 o/o, il faut traiter par l'alcali et laver sous tension pour obtenir nettement le réseau I.

Pour d'autres expériences au lieu de partir du réseau natif, nous nous sommes adressés à la cellulose déjà mercerisée ou au réseau IIIα (régénéré de l'NH_3-cellulose [1]). Des fibres sont mercerisées sans tension séchées puis mercerisées à nouveau sous une forte tension. Le diagramme ne révèle plus que des traces infimes du réseau I. En partant de la cellulose IIIα, la mercerisation sous tension fournit à côté du réseau II des traces très nettes de cellulose I.

En conclusion, la traction exercée sur les fibres pendant le gonflement dans l'alcali favorise le retour partiel au réseau I alors que celui-ci a complètement disparu sur les clichés relatifs aux composés sodés. On peut faire l'hypothèse d'une variation d'énergie interne causée par la traction qui modifie l'état énergétique du composé sodé de sorte que celui-ci puisse se détruire en régénérant le réseau primitif.

Ce phénomène assez curieux de « souvenir du réseau original » mériterait une étude plus attentive : il serait intéressant, en particulier, de reprendre la série d'expériences qui ont été exécutées sur la dégradation de la « Wasser-Cellulose » en s'adressant à des fibres traitées sous tension.

(1) Voir chapitre IV.

CHAPITRE IV

LA CELLULOSE III RÉGÉNÉRÉE DE L'NH_3 CELLULOSE

1. La cellulose III. — Hess et Trogus, après avoir montré la pénétration de l'hydrazine et de l'éthylène-diamine dans le réseau de la cellulose native (19) prouvaient en 1935 que la cellulose fournissait un composé de gonflement avec l'ammoniac liquide (20). En 1937, Hess et Gundermann consacraient à cette question un mémoire plus important. Ces deux auteurs déduisaient de leurs clichés de rayons X l'existence de deux composés d'addition de la cellulose avec l'ammoniac, ces deux composés se transformant l'un dans l'autre à une température comprise entre — 20° et — 30° C. La cellulose ainsi gonflée par l'ammoniac perd rapidement son NH_3 à la température ordinaire et à la pression atmosphérique en fournissant une cellulose régénérée, distincte de la cellulose native et de la cellulose mercerisée, caractérisée par un diagramme de rayons X particulier et que Hess et Gundermann (21) nommaient cellulose III. Un peu avant eux, Barry, Peterson et King (22) étaient parvenus à une conclusion similaire : après une étude moins précise des composés de gonflement, ils avaient aussi décelé une cellulose régénérée à laquelle ils donnaient le nom de cellulose II, la cellulose mercerisée étant couramment désignée par le terme : Hydrat-cellulose. Remarquons que l'appellation de Hess et Gundermann paraît maintenant plus justifiée car elle permet de réserver l'expression : « cellulose II » à la cellulose mercerisée. Dans un travail postérieur Clark et Parker (23) ont repris l'étude de Barry, Peterson et King mais en se plaçant surtout au point de vue physico-chimique et en considérant les réactions d'acétylation effectuées sur cette cellulose régénérée.

Les divergences de vue des auteurs allemands et américains, l'imprécision de certaines conclusions relativement à la stabilité de la cellulose III nous ont amené, avant d'observer l'action de l'eau sur cette forme de la cellulose, à étudier à nouveau la cellulose III elle-même.

En premier lieu, il convenait d'obtenir des données exactes relativement à sa maille. En effet, alors que Barry, Peterson et King attribuent à la cellulose III la maille suivante monoclinique :

$$a = 7{,}87\ \text{Å} \quad c = 10{,}13\ \text{Å} \quad b = 10{,}3\ \text{Å}\ \text{(axe de fibre)} \quad \beta = 58^{\circ}.$$

Hess et Gundermann envisagent un réseau tétragonal avec :

$$a = 15{,}5\ \text{Å} \quad c = 15{,}5\ \text{Å} \quad b = 10{,}4\ \text{Å}\ \text{(axe de fibre)} \quad \beta = 90^{\circ}$$

sans justifier leur point de vue.

Clark et Parker fournissent les valeurs des distances réticulaires trouvées sans les interpréter.

Hess et Kiessig (24) dans un travail plus récent consacré à la cellulose IV (cellulose stable à haute température) font allusion à la cellulose III en lui attribuant le réseau précité ; ils s'étonnent seulement du fait de trouver avec ces paramètres une surface de base de la cellule, correspondant à 28,75 Å² par chaîne au lieu de 32 Å² valeur commune aux celluloses native et mercerisée. Remarquons immédiatement qu'avec le paramètre : $a = c = 15{,}15$ Å la surface de base de la maille (soit 230 Å²) correspond à huit chaînes. La maille de la cellulose III contiendrait quatre fois plus de chaînes que les mailles des réseaux I et II. Ce résultat est assez surprenant ; il est difficile d'admettre une telle cellule comme maille élémentaire.

2. Résultats expérimentaux. — a) *Préparation des échantillons.* — Nous n'avons pas étudié le ou les composés ammoniacaux de gonflement intermédiaires, mais seulement le produit régénéré de ces composés. La préparation était pratiquée simplement en immergeant les échantillons dans NH_3 liquide dans un vase Dewar, des précautions étant prises pour utiliser de l'ammoniac très propre. Après un séjour de 6 à 8 heures, les échantillons (fibres de ramie) étaient retirés et conservés en exsicateur. La plupart étaient placés en tubes scellés dans diverses conditions : dans l'air ou dans le vide, à température ordinaire ou à 105° C, en présence ou non de P_2O_5.

Afin de saisir, partiellement d'ailleurs, la transformation du composé de gonflement, des échantillons ont été plongés immédiatement après retrait de NH_3 liquide dans de l'huile de paraffine refroidie puis montés dans la chambre de diffraction avec cette gaîne d'huile protectrice ; ces échantillons perdaient lentement leur ammoniac ; l'expérience était nécessaire pour suivre l'évolution des principales taches et leur assigner des indices en toute certitude.

b) *Cellulose III formée à partir du réseau natif.* — Les diagrammes des composés ammoniacaux en voie de transformation, à la température ordinaire, ressemblent grossièrement à ceux de la cellulose mercerisée : près du centre, sur l'équateur, une interférence d'intensité moyenne correspond à une distance réticulaire qui évolue très vite de 9 Å vers 8 Å. Plus à l'extérieur, deux interférences fortes, très proches l'une de l'autre, correspondent à des distances réticulaires voisines de 4,30 Å.

Très vite, lorsque l'interférence centrale atteint 8,3 Å, il devient impossible de séparer la seconde et la troisième interférence qui se confondent. Par analogie avec ce que nous savons des réseaux I et II, il convient d'attribuer à ces interférences les notations (101) $(10\bar{1})$ (002). Les interférences méridiennes (020) et (040) sont facilement recon-

naissables et permettent d'attribuer à la période d'identité le long de l'axe de fibre la valeur 10,28 Å. Tous les diagrammes obtenus révèlent le même paramètre b ; aussi ne le mentionnerons-nous pas dans nos tableaux. Le tableau VII résume les résultats des mesures effectuées sur un échantillon protégé par l'huile de paraffine contre une évolution trop rapide.

TABLEAU VII. — *Décomposition de l'*NH_3 *cellulose.*

Echantillon	$d_{(101)}$ Å	$d_{(10\bar{1})}$ Å	$d_{(002)}$ Å	a Å	c Å	β	Surface Å²
1er jour. . .	8,62	4,45	4,27	9,12	10,53	54°2	77,9
2e jour. . .	8,22	4,32		8,52	10,61	54°5	73,6
3e jour. . .	8,06	4,34		8,31	10,44	55°5	71,7

On voit, qu'au fur et à mesure du départ de l'ammoniac, les dimensions de la base de la cellule élémentaire diminuent, le paramètre a décroissant d'abord rapidement puis plus lentement tandis que, corrélativement, l'angle β augmente. Le paramètre c diminue légèrement. Il est intéressant de remarquer la similitude des variations des paramètres a, c, β lors du départ de NH_3 du composé ammoniacal et lors du départ de l'eau de la cellulose II humide. Nos résultats, exposés au chapitre II, montraient également la diminution de a et l'augmentation de β. Il y a là, non une coïncidence, mais l'indice d'un processus réactionnel semblable et d'une cinétique comparable. Une étude plus approfondie du phénomène pour diverses substances gonflantes pourrait sans doute autoriser des déductions intéressant les modes de liaisons entre chaînes cellulosiques et gonflant.

Pour obtenir le départ total de NH_3 et par conséquent la cellulose III, des échantillons ont été soumis à des traitements variés : séjour dans le vide en tubes scellés à la température ordinaire ou à 105° en présence ou non de P_2O_5.

Sur tous les diagrammes exécutés avec ces échantillons, les interférences de la cellulose native se manifestent à divers degrés d'intensité, accompagnant celles qui caractérisent la cellulose régénérée. Lorsque les intensités sont faibles, les mesures sont délicates ; néanmoins, les évaluations faites à 0,1 Å près ne laissent pas de doute sur l'apparition du réseau I. Le tableau VIII fournit les résultats relatifs à ces échantillons en ce qui concerne le réseau III en équilibre avec la cellulose native.

TABLEAU VIII. — *Cellulose III.*

Echantillons	$d_{(101)}$	$d_{(10\bar{1})}$ et $d_{(002)}$	a Å	c Å	β	Surface Å²
1) 24 heures + vide + P_2O_5.	7,50	4,25	7,82	10,0	58°	66,5
2) 30 jours à 105° + vide.	7,50	4,22	7,82	9,99	57°7	66
3) 50 jours à 105° + vide.	7,44	4,27	7,76	10,0	58°6	66,3
4) 10 jours à 105° + vide + P_2O_5	7,40	4,23	7,72	9,93	58°3	65,4

Les deux premiers échantillons correspondent à une maille encore un peu élargie ; aussi, est-ce en prenant les valeurs moyennes des distances réticulaires trouvées pour les deux derniers, soit :

7,42 Å pour $d_{(101)}$ et 4,25 Å pour $d_{(10\bar{1})}$ et $d_{(002)}$

que nous évaluons les paramètres correspondant à la cellulose IIIα.

Réseau monoclinique :

$a = 7{,}74$ Å $c = 9{,}96$ Å $b = 10{,}28$ Å (axe de fibre) $\beta = 58°5$.

La surface de la maille calculée avec ces valeurs soit 65,8 Å² conduit à une surface de 32,9 Å² pour une chaîne cellulosique, valeur en bon accord avec les données relatives à :

la cellulose I . . . . . 32,2 Å²
la cellulose II . . . . 32,5 Å²

Le trait essentiel de la transformation étudiée est l'apparition simultanée du réseau I et du réseau III provenant de la destruction du composé ammoniacal. La cellulose I apparaissant très vite, le schéma

$$NH^3 - \text{Cellulose} \begin{cases} \nearrow \text{Cellulose III} \\ \searrow \text{Cellulose I} \end{cases}$$

semble mieux interpréter les faits que celui qui subordonnerait l'apparition de cellulose native à la formation complète de cellulose III :

$$NH_3 - \text{Cellulose} \rightarrow \text{Cellulose III} \rightarrow \text{Cellulose I}.$$

En effet, si des proportions considérables de cellulose I peuvent être obtenues (50 o/o environ au maximum) la réversion n'est jamais totale.

c) *Cellulose III formée à partir du réseau II.* — Nous nous sommes adressés à des fibres de ramie mercerisées par des solutions NaOH 16 o/o à 18/20° C, les fibres subissant une tension très modérée afin de conserver un degré d'orientation suffisant sans toutefois provoquer un retour au réseau I. Comme pour la cellulose native, nous n'avons pas cherché à isoler le composé ammoniacal, mais nous l'avons observé au cours de sa transformation. A titre d'exemple, nous donnons les résultats des mesures effectuées sur un cliché correspondant à un échantillon traité par NH_3, 48 heures avant son irradiation.

$d_{(101)}$ Å	$d_{(10\bar{1})}$ et $_{(002)}$ Å	a Å	c Å	β	Surface Å²
7,87	4,27	8,09	10,24	56°5	69,1

Conservés à 105°, sous vide, ces échantillons fournissent les résultats qui résument le tableau IX.

TABLEAU IX. — *Cellulose III* β.

Echantillons	d (101) Å	$d_{(10\bar{1})}$ et (002) Å	a Å	c Å	β	Surface Å²
105° + vide 10 jours . .	7,29	4,22	7,72	9,70	60°6	65,2
105° + vide 20 jours . .	7,33	4,22	7,66	9,88	58°8	64,7
105° + vide P_2O_5 . . .	7,29	4,26	7,63	9,89	59°5	65

La maille est très légèrement plus petite que celle que l'on trouve en partant de la cellulose native. Le paramètre c accuse surtout cette variation ; l'angle est un peu plus grand. Les différences, bien que petites, ne peuvent être mises au compte des erreurs expérimentales. Elles sont suffisantes pour que l'on soit en droit de distinguer deux réseaux :

1° le réseau IIIα de la cellulose régénérée de la NH_3 — cellulose formée avec la cellulose native.

2° le réseau IIIβ de la cellulose régénérée de la NH_3 — cellulose formée avec la cellulose mercerisée.

L'évaluation des mailles ne peut fournir qu'une présomption de différence entre ces deux réseaux. Mais la différence de comportement de ces deux formes vis-à-vis de l'eau montre que cette distinction est justifiée.

d) *Action de l'eau sur le réseau IIIα.* — En faisant agir l'eau, soit à froid, soit à l'ébullition, sur des fibres de ramie qui ont subi le gonflement ammoniacal, on provoque la disparition partielle du réseau III au profit du réseau natif. On peut opérer sur des échantillons assez fraîchement préparés pour qu'ils ne montrent pas encore, par évolution spontanée — du moins nettement — le réseau I. Les diagrammes manifestent alors la coexistence d'un réseau III élargi et du réseau I.

Les mesures pour le réseau III permettent de conclure à une maille monoclinique définie par les paramètres suivants :

$$a = 7{,}95 \text{ Å} \quad c = 10{,}37 \text{ Å} \quad b = 10{,}28 \text{ Å} \quad \beta = 56^\circ 8 \quad S = 67{,}4 \text{ Å}^2.$$

Il s'agit d'un « hydrate » de la cellulose III ; par suite de l'introduction d'eau dans la maille, il y a augmentation des paramètres a et c diminution de l'angle β. On peut observer aussi que les interférences sont mieux définies que pour la cellulose III anhydre : l'eau se révèle ici, encore, facteur d'ordre. De même, les taches qui traduisent la présence du réseau I sont plus nettes que dans le cas de la destruction par la chaleur et se laissent mesurer plus précisément. On constate que l'interférence (002) correspondant au réseau natif fournit une valeur de 3,95 Å en moyenne au lieu de 3,90, valeur caractéristique pour la cellulose native. On peut penser que le réseau I en formation en milieu aqueux possède une maille légèrement dilatée alors que seules des variations d'intensité prouvent la pénétration de l'eau dans une cellulose native déjà formée (voir chapitre I).

La coexistence sur les clichés des taches dues au réseau IIIα élargi et à la cellulose I s'interprète par le schéma :

$$NH_3 \text{ — Cellulose} \rightarrow \text{Cellulose III} \begin{cases} \nearrow \text{Hydrate de cellulose III}\alpha \\ \searrow \text{Cellulose I.} \end{cases}$$

e) *Action de l'eau sur le réseau IIIβ.* — Elle est très différente de la précédente ; la transformation est totale, affecte toute la substance. Plus rapide à froid qu'à chaud, cette action de l'eau conduit à la cellulose mercerisée avec un réseau élargi. Le tableau X donne les résultats pour trois échantillons :

Tableau X

	$d_{(101)}$ Å	$d_{(10\bar{1})}$ Å	$d_{(002)}$ Å	a Å	c Å	β	Surface Å²
1er échantillon.	7,44	4,39	4,08	8,12	9,34	60°8	66,3
2e échantillon.	7,39	4,39	4,06	8,08	9,13	61°5	65,8
3e échantillon.	7,40	4,41	4,08	8,10	9,30	61°3	66,1

Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui figurent au Tableau V relatif à la ramie mercerisée hydratée.

3. Conclusion. — La destruction des composés de gonflement que fournit la cellulose avec NH_3 conduit dans les cas où les produits de départ sont la cellulose native ou la cellulose mercerisée à des celluloses régénérées IIIα et IIIβ.

Le réseau IIIα se présente comme un réseau limite dans lequel les chaînes tendent à s'organiser en même temps qu'une partie d'entre elles reforment le réseau I initial. L'élargissement des mailles correspondantes montre que l'eau pénètre le réseau IIIα et aussi le réseau I en formation.

La cellulose IIIβ est peu différente, du point de vue de sa maille, de la cellulose IIIα, mais la distinction est légitimée par la différence du comportement vis-à-vis de l'eau. Traitée par l'eau, le réseau IIIβ disparaît; il n'y a pas d'hydratation comme pour la cellulose IIIα, mais un retour au réseau II « élargi ».

Nous retrouvons ici un fait que nous avons signalé au chapitre III : l'importance de la nature du réseau initial en ce qui concerne la stabilité d'un réseau qui en dérive.

CHAPITRE V

LA CELLULOSE IV

1. Introduction. — On a admis que la transformation de la cellulose native en cellulose II est reversible en ce sens que ce dernier réseau se transforme par chauffage, à haute température, en celui de la forme native. D'après Meyer et Badenhuizen (25), cette transformation s'accomplit par chauffage de la cellulose mercerisée dans l'eau ou la glycérine au-dessus de 200° C. D'après ces auteurs, l'interférence A_0 de la cellulose mercerisée disparaît peu à peu pour faire place aux interférences A_1 et A_2 (5,98 Å et 5,36 Å) de la cellulose native.

Hutino et Sakurada (26) ont montré les premiers que les interférences observées sur les clichés correspondant au produit chauffé ne coïncident pas avec celles de la cellulose native : au lieu de la double interférence A_1A_2 on n'obtient qu'une seule interférence avec $d = 5,61$ Å qui se place entre A_1 et A_2. Ceci conduit à admettre une cellule de réseau tétragonale au lieu de la cellule de réseau monoclinique.

Hess et Kiessig (27) ont retrouvé comme les auteurs japonais une interférence unique A_1A_2 mais la cellule élémentaire du produit de

chauffage ne leur apparaît pas tétragonale mais légèrement rhombique :

$$a = 8{,}14\ \text{Å} \quad b = 10{,}8\ \text{Å} \quad c = 7{,}90\ \text{Å}.$$

Ils ont attribué à ce nouveau réseau la désignation de la cellulose IV.

Avant d'examiner l'action de l'eau sur cette nouvelle forme, nous avons repris les recherches de ces auteurs en bénéficiant de notre technique améliorée.

2. **Résultats expérimentaux.** — Nous avons soumis à l'expérience les réseaux I, II, IIIα et IIIβ en faisant varier la polarité des milieux liquides employés pour le chauffage. Nous nous sommes adressés à l'eau sous pression, au glycérol, à la tétraline, au diphényle et au naphtalène monochloré. Certains de ces traitements ont été effectués en atmosphère d'azote pour éliminer tout phénomène d'oxydation. Il est nécessaire d'employer des liquides aussi purs que possible ; des traces d'acide provoquent une hydrolyse commençante qui peut fausser les résultats. Malgré toutes les précautions, les échantillons ainsi traités sont généralement colorés en brun jaunâtre : des dégradations sont difficiles à éviter; la solidité des fibres est affectée : la manipulation des échantillons chauffés devenait parfois délicate. Il ne serait pas inutile de compléter l'étude rœntgenographique par une étude chimique : (degré de polymérisation, solubilité dans les réactifs, etc...).

a) La cellulose native, comme on pouvait s'y attendre, ne montre apparemment aucun changement par chauffage dans le glycérol ; seule l'étude précise des intensités des interférences de Bragg et des bandes de diffusion pourrait renseigner sur de petites variations de position certains atomes.

b) La cellulose mercerisée (par NaOH à 16 o/o) montre, par le même traitement, un changement progressif du cliché de diffraction : après 1 heure de chauffage à 250°, on constate l'apparition d'une nouvelle interférence correspondant à une distance réticulaire de 5,65 Å $\pm$ 0,05 Å. En même temps, la tache $(10\bar{1})$ du réseau II tend à disparaître tandis que l'interférence (002) se renforce. La prolongation du traitement accentue cette modification du diagramme, mais la transformation reste limitée, quelle que soit la durée du chauffage à environ 50 o/o du réseau II initial. La même modification s'observe, mais dans une proportion plus faible, si l'on traite la cellulose mercerisée sèche ou la « Wasser-Cellulose » qui lui donne naissance par l'eau distillée à l'autoclave à 250° C. Par contre, la transformation dans le glycérol à 250° de la cellulose Na I est bien plus complète : on transforme au moins 70 o/o du réseau.

La forme IV manifeste une période de fibre identique à celle des réseaux I et II et elle est caractérisée par deux interférences équato-

riales principales. La plus extérieure se superpose grossièrement à l'interférence (002) de la cellulose mercerisée ; la même désignation doit lui être attribuée ; en effet, il n'est pas possible de confondre avec elle la réflexion $(10\bar{1})$ du nouveau réseau, car ceci aurait conduit à observer un rapprochement progressif de la tache $(10\bar{1})$ du réseau II des taches (002) de l'ancien et du nouveau réseau. Or, la réflexion $10\bar{1}$ du réseau mercerisé diminue peu à peu d'intensité sans changer de position. La nouvelle interférence plus près du centre correspond bien à la fois aux réflexions (101) et $(10\bar{1})$ du nouveau réseau comme l'ont affirmé Sakurada et Hutino.

Le réseau doit donc être considéré comme orthorhombique ; l'angle pourrait pourtant n'être qu'approximativement 90° car la tache commune aux deux interférences (101) et $(10\bar{1})$ est parfois suffisamment floue pour que la possibilité soit admise de deux valeurs très proches mais différentes pour ces deux distances réticulaires.

c) Pour évaluer de façon plus précise la maille de la forme IV, nous avons cherché à obtenir une transformation totale et nous nous sommes adressés pour cela au réseau III plus labile que le réseau II. En effet, traité par le glycérol à 250°, le réseau IIIα se transforme totalement dans le réseau IV. La même action exercée sur le réseau IIIβ n'est pas suffisante pour faire disparaître totalement cette forme au profit de la forme IV. Nous retrouvons encore ici l'idée déjà exprimée au cours des chapitres précédents selon laquelle le réseau initial possède une influence sur le comportement des nouvelles formes qui dérivent de lui. Le tableau XI résume quelques-uns des résultats précédents.

Tableau XI. — *Cellulose IV.*

Réseau initial	Traitement	$d_{(001)}$ et $d_{(10\bar{1})}$	$d_{(002)}$	*a* Å	*c* Å	Surface Å²
Na I cellulose.	Glycérol 5 heures à 250°.	5,65	3,97	8,04	7,94	63,4
« Wasser-cellulose » . . .	Autoclave 4 heures à 250°.	5,73	4,01	8,19	8,02	65,7
Id.	*Id.* 4 heures à 200°.	5,64	4,00	7,95	8,00	63,6
Cellulose mercerisée . .	Glycérol 3 heures à 240°.	5,63	3,99	7,94	7,98	63,4
Id.	*Id.* 3 heures à 240°.	5,67	4,00	8,03	8,00	64,3
Id.	*Id.* 8 heures à 240°.	5,65	3,99	8,00	7,98	63,8
Cellulose III α.	*Id.* 6 heures à 240°.	5,67	3,96	8,12	7,92	64,3
Cellulose III β.	*Id.* 5 heures à 250°.	5,62	3,95	8,00	7,90	63,2

d) Avec le diphényle et la tétraline ainsi qu'avec le naphtalène monochloré α — malgré son caractère polaire — les réseaux II et III

ne fournissent pas la cellulose IV mais de la cellulose native. Celle-ci se forme en petite proportion : les interférences A_1 et A_2 sont décelables mais les clichés montrent surtout le réseau initial. En prolongeant le traitement, on peut obtenir des diagrammes moins nets où les deux interférences A_1 et A_2 du réseau I tendent à se confondre en une tâche confuse.

e) L'action de l'eau sur cette nouvelle forme de cellulose ne se traduit pas par un changement du cliché de diffraction en ce qui concerne les paramètres de la maille. Une étude précise de l'évolution des intensités serait nécessaire pour déceler une pénétration de l'eau analogue à celle qui se produit dans le réseau I.

La cellulose IV se laisse merceriser dans les conditions habituelles : on obtient une dispersion micellaire qui, filtrée et séchée, fournit un diagramme de cellulose mercerisée bien cristallisée.

La cellulose IV traitée par l'ammoniac liquide donne un composé de gonflement qui, abandonné à l'air, se transforme en cellulose IIIα.

3. **Conclusion.** — Le traitement à haute température des celluloses qui manifestent les réseaux II ou III conduit à une forme IV qui semble très proche de la cellulose native. Il faut en effet ne pas perdre de vue qu'une petite augmentation de l'angle β (5° environ) suffit à transformer la maille monoclinique en maille orthorhombique. Selon la polarité du milieu liquide, les réseaux II et III évoluent vers l'une ou l'autre forme ; il est à présumer que les énergies réticulaires des réseaux I et IV sont assez voisines et que de petites différences dans la constitution du solvant suffisent à orienter la transformation. De plus, les clichés montrent qu'il faut accepter l'idée de mailles intermédiaires entre I et IV. Le rôle du milieu liquide est important ; il serait nécessaire pour l'étudier de reprendre ces expériences en le faisant varier plus systématiquement.

TROISIÈME PARTIE

SUR LE GROUPE SPATIAL DE LA CELLULOSE

1. **Introduction.** — Le problème de la structure de la cellulose ne peut être complètement résolu avec le seul appui des données fournies par les diagrammes de diffraction de rayons X. En effet, en l'absence de monocristaux, les diagrammes de fibres utilisés, ne peuvent suffire, en raison du nombre restreint de taches qu'ils

offrent, à la détermination de tous les paramètres des 44 atomes (sans compter l'hydrogène) qui occupent la cellule élémentaire.

Les acquisitions de la chimie de la cellulose ont permis un accord à peu près général sur la conception de l'enchaînement covalent des groupes glucopyranoses ; nous avons rappelé que les travaux de nombreux chercheurs ont trouvé leur aboutissement dans les conclusions de Meyer et Mark et de Meyer et Misch. La structure proposée par ces auteurs correspond à l'interprétation la plus logique des données chimiques et des clichés de diffraction. Le modèle dont il s'agit est caractérisé par l'absence de tout plan de symétrie ou de glissement. Dans ces conditions, on est conduit à admettre le groupe spatial P_{2_1} pour rendre compte de la symétrie du contenu de la maille. Ce groupe comporte comme éléments de symétrie deux faisceaux indépendants d'axe hélicoïdaux binaires qui coïncident avec les axes des chaînes. L'existence de ce groupe entraîne l'extinction des taches (*oko*) où *k* est impair. On a donc souvent cherché à mettre en évidence ces taches qui sont susceptibles de faire douter du groupe P_{2_1}.

Hengstenberg (28) a observé la tache (o3o) sur ses clichés, mais Meyer et Misch ont montré que cette tache était extrêmement faible. Kiessig (29) l'a obtenue beaucoup plus intense sur un diagramme enregistré dans des conditions telles que la tache (o3o) se trouvait dans la position du maximum de réflexion. Pourtant, même en focalisant les rayons réfléchis sur les plans (o3o) l'intensité de la tache reste encore plus faible que celle de la tache (o2o) bien que par la disposition expérimentale l'intensité de cette interférence par rapport à celle de (o2o) ait été multipliée par un facteur de l'ordre de 100. Plus récemment, Peirce (3o) s'est partiellement appuyé sur le travail de Kiessig pour proposer une structure un peu différente nécessitant la conception d'une maille orthorhombique « légèrement distordue » et le groupe spatial $P_{2_1 2_1 2_1}$.

Pour expliquer cette distorsion, Pierce doit admettre des liaisons additionnelles entre des unités alternées des séries de chaînes. Van Der Wyk et Meyer (31) ont discuté les arguments de Peirce ; ils sont en particulier opposés à la distinction d'un des quatre résidus glucoses qui sont complètement équivalents à tous les autres points de vue. Ces auteurs s'attachent surtout au fait que les intensités relatives des taches méridiennes ne sont pas en relation simple avec les intensités des autres faisceaux diffractés. Ils attirent spécialement l'attention sur les dangers de l'interprétation des diagrammes exécutés sur fibres obliques pour lesquels de telles erreurs sont fréquentes. De plus, l'importance des régions moins bien ordonnées ne doit pas être négligée.

La discussion restant ouverte, il nous a semblé intéressant d'étu-

dier à nouveau les interférences (*oko*) en bénéficiant des avantages de la nouvelle technique expérimentale.

2. **Résultats expérimentaux.** — Avec la chambre à focalisation déjà décrite, il est nécessaire de disposer le faisceau de fibres horizontalement, parallèlement à l'équateur sur lequel sont observées les taches (*oko*). La hauteur du spot central est réduite de manière à obtenir encore une focalisation satisfaisante au voisinage de l'équateur où l'on trouve les taches voisines (*hkl*) — caractérisées par de faibles valeurs de *h* et *l*. Ces dernières taches qui se trouveraient, si les fibres étaient verticales, disposées sur les lignes de couches parallèles à l'équateur, sont réparties sur des courbes analogues à celles des chartes de Bernal. Au voisinage de l'équateur, ces courbes se confondent sensiblement avec des parallèles au méridien. Les enregistrements microphotométriques, exécutés avec l'appareil de

Fig. 13.

Vassy, le long de l'équateur, montrent les interférences (*oko*) et les taches (*hkl*) — avec *h* et *l* petits — dans la mesure où les orientations particulières des domaines ordonnés amènent ces dernières taches jusque sur l'équateur.

L'observation des clichés montre que l'interférence (020) très nette et très fine pour une cellulose native, comme la ramie, est immédiatement suivie d'une bande de diffusion limitée d'une part à cette interférence, d'autre part aux taches (021) très intenses. En s'éloignant du centre du cliché, on trouve ensuite une nouvelle bande de diffusion qui débute à l'emplacement qu'occuperait une interférence (030) et qui est limitée par les deux taches nettes et assez fines (130) d'intensité moyenne qui se prolongent jusque sur l'équateur. Plus loin encore, on rencontre l'interférence très nette (040) qui ne limite qu'une faible diffusion. Entre (040) et (060), on ne constate qu'une légère diffusion générale. Il faut mentionner la très faible interférence (010) ; l'étude de l'absorption par l'aluminium du rayonnement qui la provoque montre qu'elle correspond à la réflexion de la radiation $\frac{\lambda}{2}$ sur les plans (020). La figure 13 schématise l'aspect général des diagrammes.

Les réseaux I et II (cellulose mercerisée ou régénérée) permettent la même observation. De petites différences se révèlent seulement d'un échantillon à l'autre en rapport avec le degré d'orientation et l'ordre plus ou moins bon que manifestent les fibres. C'est ainsi que le jute, qui fournit un diagramme plus flou, présente une bande de diffusion à l'emplacement de l'interférence virtuelle (030) qui traverse les taches (130) pour rejoindre les taches voisines (131). L'enregistrement reproduit (fig. 14) correspond aux interférences (*oko*) de la ramie native. Les zones hachurées représentent les bandes de diffusion traversées par le spot explorateur.

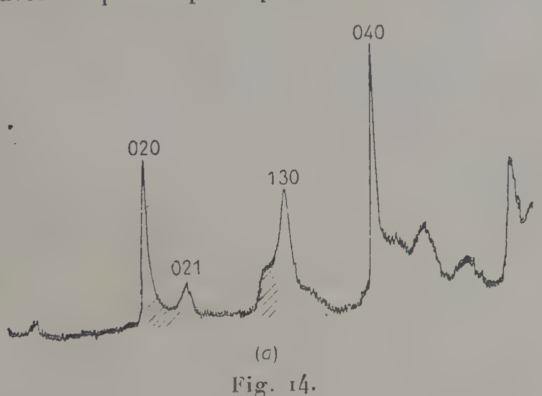


Fig. 14.

3. **Interprétation.** — Un même phénomène de diffusion se manifeste au voisinage des taches (021) et (130). Dans le premier cas, la bande de diffusion présente un bord net tangent à l'arc de l'interférence (020); dans le second, le bord assez net de la traînée qui unit les taches (130) est seul visible. On conçoit qu'il ait pu faire illusion à des observateurs qui opéraient avec des conditions expérimentales moins rigoureuses.

L'absence de véritables interférences (030) *paraît donc indubitable.*

Les bandes de diffusion mises en évidence s'expliquent par le désordre qui règne dans les domaines réputés cristallins responsables du diagramme. Le désordre, ici, joue un rôle grossièrement analogue à celui d'une élévation de température pour des cristaux mieux formés. Mais, surtout, les phénomènes d'orientation permettent la présence simultanée de deux nœuds voisins sur une rangée de réflexion, à proximité de la sphère de réflexion ; c'est la cause essentielle des traînées de diffusion.

Il semble donc bien que dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure de la cellulose, le groupe spatial P_{2_1} soit en accord avec les données expérimentales les plus précises.

CONCLUSIONS

Afin d'entreprendre une série d'études sur l'hydratation des diverses variétés polymorphes de la cellulose, nous avons mis au point une technique expérimentale susceptible de procurer des clichés de diffraction de rayons X aussi purs que possible. La méthode du rayonnement X strictement monochromatique et focalisé a été adaptée à l'étude des fibres et une chambre spéciale a été construite qui permet le maintien du film dans le vide et la possibilité de garder l'échantillon dans une phase gazeuse déterminée.

L'examen des intensités relatives des interférences équatoriales $(101)(10\bar{1})(002)$ de la cellulose native permet d'affirmer la pénétration de l'eau dans le domaine ordonné de la cellulose considéré jusqu'ici comme impénétrable.

L'étude détaillée de la pénétration de l'eau dans le réseau de la cellulose mercerisée, en partant, soit des échantillons séchés, soit du composé de gonflement auquel donne naissance le composé sodé intermédiaire, a montré l'existence de deux hydrates ; mais, contrairement aux auteurs étrangers, nous avons établi que si les clichés de diffraction prouvent l'introduction de l'eau, les variations de maille ne peuvent servir à déterminer avec certitude les rapports stœchiométriques caractérisant les hydrates.

La similitude des variations des paramètres a, c et β de la maille lors du départ de l'eau de la cellulose II humide et du départ de NH_3 du composé ammoniacal montre l'analogie du processus réactionnel dans les deux cas. De telles études cinétiques, si elles étaient généralisées, seraient capables de préciser les modes de liaison entre chaînes et substances gonflantes.

Nos recherches sur la mercerisation, accompagnée d'une tension mécanique et sur la décomposition par l'eau des celluloses IIIα et IIIβ régénérées de l'ammoniac-cellulose, ont montré l'importance du réseau initial dans une série de transformations.

Nous avons mis en évidence, pour la cellulose III, deux formes α et β, peu différentes cristallographiquement, mais dont le comportement vis-à-vis de l'eau est très différent : la forme α provenant de la cellulose native fournit un hydrate à maille élargie de la cellulose IIIα tandis que la forme β, provenant de la cellulose mercerisée, est détruite par l'eau, le réseau II se formant à nouveau.

Nous avons poursuivi ce travail par l'examen de la cellulose IV formée à haute température et nous avons obtenu, en utilisant des liquides de polarité convenable, la reversion partielle en la forme native.

Les recherches effectuées sur toutes ces formes de la cellulose conduisent à l'idée suivante sur le polymorphisme de cette substance : Il existe deux formes principales qui correspondent :

a) au réseau I (forme native) avec le paramètre β de 84° ;

b) au réseau II (forme mercerisée) avec le paramètre β de 62°.

Les celluloses III doivent se rattacher au réseau II tandis que le réseau IV est extrêmement proche de la forme native. Les paramètres β des diverses formes se répartissent en deux classes :

1° les uns se rattachent à une valeur élevée : sensiblement 90° ;

2° les autres varient autour d'une valeur moyenne de 60°.

Les formes correspondant à cette seconde catégorie sont plus labiles, manifestent une aptitude réactionnelle plus élevée. Si d'autres formes régénérées d'autres processus de gonflement sont mis en évidence, elles se rattacheront à l'une ou à l'autre de ces deux classes.

Enfin, de cette série d'études, ressort une idée qui doit être génératrice de recherches ultérieures : quelle que soit la haute qualité des diagrammes et la valeur des interprétations, l'étude « statique » d'un dérivé cellulosique, du point de vue diffraction des rayons X, risque souvent d'être insuffisante. Des vues plus fécondes peuvent être tirées d'une étude cinétique. C'est en suivant les réactions et les transformations du réseau qu'il sera possible d'obtenir une vue plus complète de la nature de cette substance si complexe qu'est la cellulose.

Si les observations précédentes ont tiré un bénéfice certain de l'élaboration d'une technique de rayons X soignée, les études purement cristallographiques ont pu aussi gagner en précision. Nous l'avons montré en observant que les interférences (030) dont la présence est incompatible avec le groupe spatial P_{2_1} n'existent pas sur les diagrammes mais qu'à leur emplacement une traînée de diffusion, causée par la proximité des nœuds (130) de la sphère de diffusion, peut créer cette apparence. Dans l'état de nos connaissances, le groupe spatial P_{2_1} correspond donc bien à une représentation correcte de la symétrie du contenu de la maille.

(Laboratoire des rayons X du C. N. R. S. Directeur : Professeur Trillat).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. K. MEYER et H. MARK. — *Z. Physik. Chem.*, B, 1929, 115.
2. K. MEYER et L. MISH. — *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 234.
3. K. ANDRESS. — *Z. Physik. Chem.*, B_4, 1929, 190.
4. O. KRATKY. — *Z. Physik. Chem.*, B_4, 1929, 401.

5. A. Guinier. — *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, 161.
6. A. Guinier. — *C. R. Ac. Sc.*, 223, **31** (1946).
7. A. Guinier. — *Traité de Radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1945.
8. P. H. Hermans. — *Contribution to the Physic of Cellulose Fibres*. London, 1946.
9. G. Champetier. — *Ann. de Chim.*, 1933, **20**, 5.
10. G. Champetier et R. Viallard. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1938, [5], **5**, 1042.
11. H. Kiessig. — *Z. f. Elektrochem.*, 1950, **54**, 320.
12. J. Wyart. — *Thèse*. Paris, 1933.
13. P. H. Hermans et Weidinger. — *J. Coll. Sc.*, 1946, **1**, 185.
14. I. Sakurada et K. Hutino. — *Koll. Z.*, 1936, **77**, 347.
15. Palmer et Schaw. — *J. Polym. Sc.*, 1947, **2**, 318.
16. I. Sakurada et S. Okamura. — *Koll. Z.*, 1937, **81**, 199.
17. K. Hess et K. Trogus. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1931, B. **11**, 381.
18. W. Sisson. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 717.
19. K. Hess et K. Trogus. — *Z. f. Phys. Chem.* 1931, B. **14**, 387.
20. K. Hess et K. Trogus. — *Ber.*, 1935, B. **68**, 1986.
21. K. Hess et Gundermann. — *Ber.*, 1937, B. **70**, 1788.
22. A. J. Barry, F. Peterson, A. J. King. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 333.
23. G. Clark et Parker. — *J. of Phys. Chem.*, 1937, **41**, 777.
24. K. Hess et H. Kiessig. — *Z. Phys. Chem.*, 1941, B. **49**, 235.
25. K. Meyer et Badenhuizen. — *Nature*, 1937, **140**, 281.
26. K. Hutino et I. Sakurada. — *Z. Phys. Chem.*, 1940, A, **182**, 341.
27. K. Hess et H. Kiessig. — *Z. Phys. Chem.*, 1941, B, **49**, 242.
28. J. Hengstenberg. — *Z. Phys. Chem.*, B_2, 1929, 115.
29. H. Kiessig. — *Z. Phys. Chem.*, 1939, B, **43**, 79.
30. F. T. Peirce. — *Trans. Farad. Soc.*, 1946, **62**, 583.
31. A. J. Van der Wyk et K. Meyer. — *J. of Polym. Sc.*, 1947, **2**, 337.

AMORÇAGE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ COMPRIMÉS [1]

Par André BOULLOUD

SOMMAIRE. — Après le rappel des propriétés du potentiel disruptif dans les gaz comprimés, l'extension aux fortes pressions des connaissances classiques sur les phénomènes fondamentaux de la décharge dans les gaz est alors examinée, ce qui amène à poser le problème de la validité de la loi de similitude. On passe ensuite à l'étude des courants prédisruptifs entre plateaux parallèles à la lumière de l'hypothèse de l'émission froide. La considération de l'ionisation dans le gaz et du rôle joué par les aspérités à la surface des électrodes ainsi que par les charges d'espace apporte l'explication des divergences apparentes en même temps que se révèle la complexité des phénomènes annexes. Les résultats acquis permettent enfin de proposer une théorie de l'amorçage conforme aux observations expérimentales.

INTRODUCTION

Le travail présenté ci-dessous est une contribution à l'étude de l'influence des électrodes sur l'amorçage de l'étincelle électrique dans les gaz comprimés.

L'accroissement de la rigidité diélectrique des gaz avec la pression a conduit depuis longtemps à proposer leur emploi pour l'isolement des appareils électriques à haute tension (condensateurs, câbles, machines tournantes comme les machines électrostatiques). La conductibilité naturelle des gaz due à des causes diverses (rayonnement cosmique, substances radioactives éparses) n'introduisant que des pertes tout à fait négligeables et un dessin convenable de l'appareil permettant d'éviter l'effet couronne sur les surfaces à trop grande courbure, c'est l'amorçage de l'étincelle qui limite pratiquement les conditions d'emploi.

Loi de Paschen. — Dans les conditions usuelles, le potentiel disruptif entre plateaux parallèles ne dépend, pour un même gaz, que du

(1) Thèse présentée le 18 avril 1953 à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble en vue de l'obtention du grade de Docteur ès Sciences physiques.

produit ρd de la densité ρ du gaz par la distance d des électrodes. C'est la loi de Paschen (1). Dans son énoncé courant, valable lorsqu'on se borne à opérer au voisinage de la température ambiante, on remplace la densité par la pression. Cette loi se vérifie expérimentalement de façon satisfaisante dans un intervalle de pressions s'étendant de quelques atmosphères à une fraction de millimètre de mercure.

Potentiel disruptif dans les gaz comprimés. — De nombreux travaux expérimentaux, notamment ceux de Guye (2-3), Cassuto et Occhialini (4), Hayashi (5), Hammerschaimb (6), Zeier (7), Howell (8) et Gänger (9) ont par contre mis en évidence, à des pressions de quelques dizaines d'atmosphères, des écarts importants à la loi de Paschen et permis en outre de dégager un certain nombre de lois empiriques :

— jusqu'à une pression de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères, dans les gaz usuels (air, azote commercial, CO_2) la loi de Paschen reste vérifiée de façon à peu près satisfaisante. Par contre, pour des pressions plus élevées, la courbe représentant les variations du potentiel disruptif en fonction de la pression s'infléchit de plus en plus vers l'axe des pressions, présentant ainsi des écarts sans cesse plus importants par rapport à la loi de Paschen. Seuls les travaux de Cassuto et Occhialini, dont la précision est d'ailleurs médiocre, laissent supposer sa vérification dans ces conditions ;

— en même temps que le potentiel disruptif s'écarte des valeurs prévues par la loi de Paschen, il cesse d'être défini de manière reproductible. Quel que soit le soin apporté aux expériences, les résultats obtenus dans des conditions identiques de pression et de nature du gaz et de distance des électrodes présentent une dispersion d'autant plus accusée que la pression est plus élevée. Les auteurs sont ainsi conduits à prendre la moyenne d'un nombre élevé de mesures pour obtenir des courbes acceptables ;

— la valeur moyenne du potentiel disruptif ainsi obtenue se relève d'abord rapidement, puis atteint une sorte de limite, toutes conditions égales d'ailleurs, au fur et à mesure du passage successif d'étincelles. En même temps la dispersion diminue sans toutefois s'annuler. Cette formation ne met d'ailleurs pas à l'abri d'amorçages intempestifs survenant de façon imprévisible à des tensions anormalement basses. Ce dernier phénomène est particulièrement gênant dans les applications où l'absence totale d'étincelles est nécessaire ;

— on obtient d'emblée, avec des électrodes neuves, un potentiel disruptif d'autant plus élevé et la formation est d'autant plus rapide qu'on a apporté plus de soin au polissage et au nettoyage préalable des électrodes et au dépoussiérage du gaz. Par contre l'influence de l'humidité reste controversée, la plupart des auteurs s'en affranchissant en desséchant convenablement le gaz ;

— au-dessus d'une pression de l'ordre de 5 atmosphères, l'utilisation d'une source d'ionisation artificielle (effet photoélectrique sur les électrodes dû à leur irradiation par des rayons ultraviolets (9) ou emploi de substances radioactives (10)) dans l'espoir de régulariser les mesures de potentiel disruptif s'avère inefficace.

Les recherches plus récentes de Félici et de Mlle Marchal (11), de Young (12), de Trump (13) et de Bright (14) ont montré en outre que le potentiel disruptif dépend de façon importante de la nature du métal dont sont faites les électrodes (fig. 1). L'effet de saturation, lorsque la pression croît, est obtenu pour une pression et une tension d'amorçage d'autant plus faibles, en première approximation, que le potentiel d'extraction du métal est lui-même plus petit. Si on emploie deux plateaux de métaux différents, c'est la nature de la cathode qui est déterminante, mais l'anode intervient également de façon sensible si on compare des métaux de propriétés très différentes (13). Il en est de même si on opère en champ non uniforme, le champ étant plus intense sur l'anode (14).

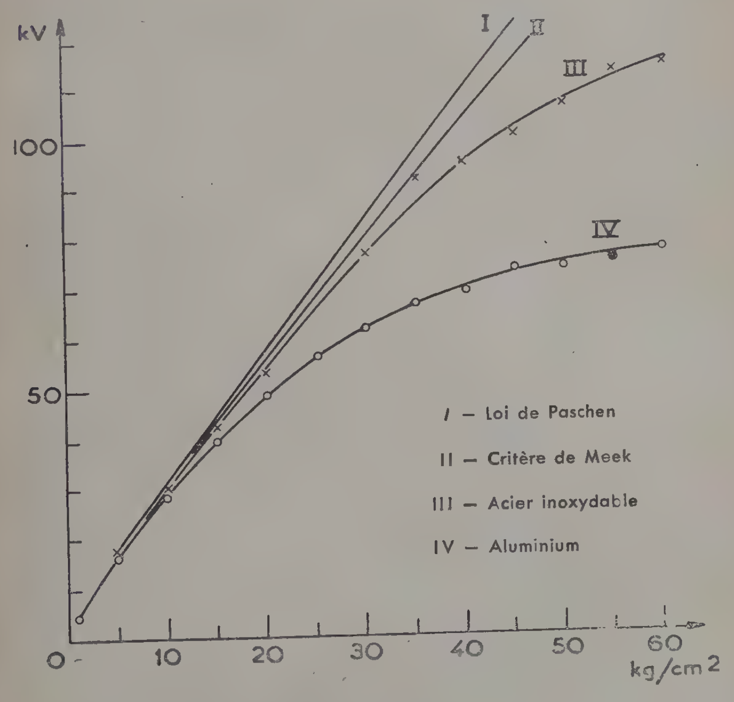


Fig. 1. — Potentiel disruptif dans l'air comprimé entre plateaux écartés de 1 mm.

Tous ces phénomènes ne sont pas liés à la pression elle-même, mais à l'apparition de champs électriques de plusieurs centaines de kilovolts par centimètre, comme en témoignent les mesures effectuées dans l'hydrogène (5-11), dont la rigidité diélectrique est nettement inférieure à celle des gaz mentionnés plus haut.

L'explication des écarts à la loi de Paschen doit ainsi être recherchée dans l'existence de courants prédisruptifs dus à l'émission des électrodes sous l'effet de ces champs élevés. L'étude de ces courants conduit à leur attribuer une origine complexe, où entrent en ligne de compte, à côté de l'émission froide proprement dite, l'ionisation par chocs dans le gaz au voisinage des aspérités sur les électrodes, ainsi que les impuretés souillant leur surface.

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES GAZ COMPRIMÉS

Bien que la découverte relativement récente de l'influence de la nature du métal sur le potentiel disruptif implique que toute théorie faisant intervenir le gaz seul soit impuissante à rendre compte des constatations expérimentales, il n'est pas sans intérêt de passer en revue ce que deviennent les phénomènes fondamentaux de la décharge dans les gaz lorsque la pression s'élève. Non seulement c'est vers cette voie que se sont orientés historiquement les premiers chercheurs, mais une telle étude permet également de préciser nombre de facteurs importants pour la discussion des mécanismes auxquels conduisent les travaux modernes.

Ionisation spontanée des gaz. — Lorsqu'on applique entre deux électrodes plongées dans un gaz une tension faible, on recueille un courant très petit dû à l'ionisation d'un certain nombre de molécules du gaz sous l'effet du rayonnement cosmique et des substances radioactives éparses. On sait que le courant obtenu est limité par la recombinaison partielle de ces ions avant qu'ils aient eu le temps d'atteindre les électrodes et qu'il faut une tension suffisante pour obtenir le courant de saturation correspondant à la collecte de la totalité des charges libérées dans le gaz. Dans les théories classiques de l'amorçage, ce courant joue un rôle important car c'est à lui qu'est dévolu, en l'absence de toute intervention extérieure, le rôle de fournir les germes nécessaires au développement de la décharge.

L'étude des courants d'ionisation dans les gaz comprimés jusqu'à plus de 100 atmosphères a fait l'objet de nombreuses recherches en vue de la construction de chambres d'ionisation à haute pression pour l'étude du rayonnement cosmique (15, 16, 17). Il est commode,

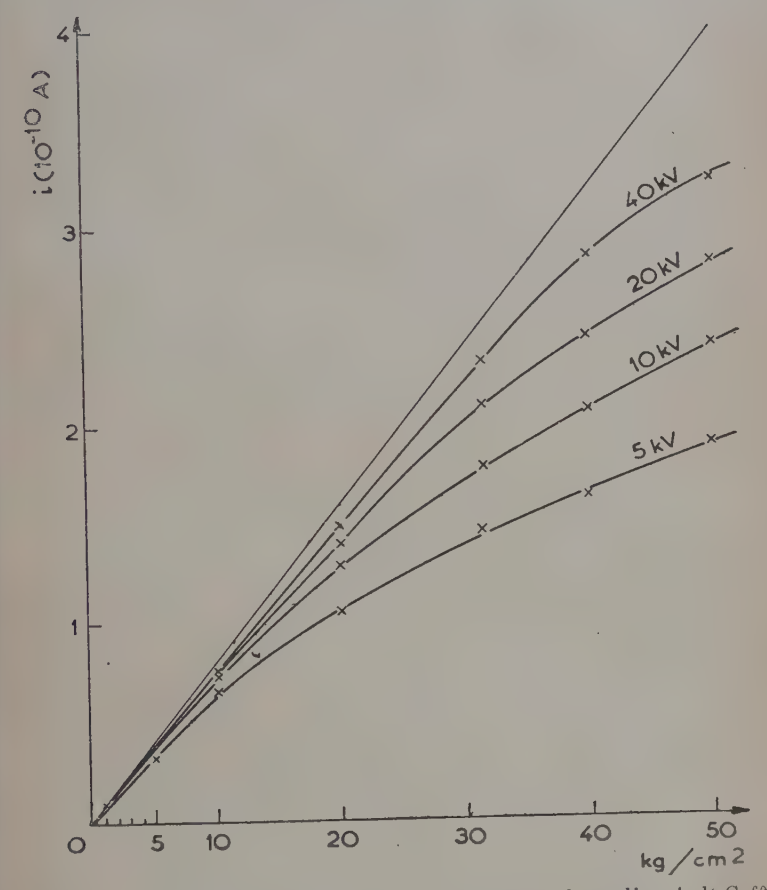


Fig. 2. — Courants d'ionisation dus aux rayons γ du radiocobalt Co^{60} entre plateaux parallèles dans l'air comprimé.

afin d'augmenter l'ordre de grandeur de ces courants, de recourir aux rayons γ des substances radioactives. La figure 2 montre les résultats que nous avons obtenus dans l'air entre plateaux parallèles de 8 cm. de diamètre et de 1,5 cm. d'écartement avec les rayons γ d'un échantillon de radiocobalt Co^{60} placé à l'extérieur de l'enceinte d'essai. Il convient de remarquer qu'un tel dispositif, utilisé en vue de se ren-

dre compte des phénomènes en champ uniforme, ne vaudrait rien pour une étude rigoureuse de l'ionisation en raison de l'influence parasite trop importante de la région située au voisinage du bord des électrodes. L'ensemble de ces travaux a montré que, pour une tension de collecte constante, le courant d'ionisation tend vers une limite lorsque la pression croît. La vitesse des ions diminue en effet à champ électrique constant quand la pression augmente, si bien que leur concentration s'élève et que leur recombinaison devient de plus en plus importante. L'obtention du courant de saturation demande ainsi l'emploi de tensions de plus en plus élevées. D'ailleurs, aux fortes pressions, la saturation n'est jamais réellement atteinte et les courants maxima mesurés croissent moins vite que ne le voudrait la proportionnalité à la pression. L'écart s'explique par le fait qu'un nombre appréciable de paires d'ions se recombinent au voisinage de leur point de formation (18). La mesure du coefficient de recombinaison (18, 19) dans l'air montre que celui-ci, après être passé par un maximum entre 1 et 2 atmosphères, décroît de façon monotone quand la pression s'élève et à peu près inversement proportionnellement à cette dernière, comme le veut la théorie de Langevin (20), au-dessus de 5 atmosphères.

En conclusion, on peut dire que le nombre de paires d'ions créées dans l'air par centimètre cube et par seconde varie proportionnellement à la pression et ne dépasse guère à 50 atmosphères, d'après les mesures, une valeur de l'ordre de 70 lorsque les causes d'ionisation spontanée interviennent seules. On en déduit qu'entre plateaux parallèles de 10 cm^2 de surface avec un écartement de l'ordre du millimètre, tels que ceux utilisés dans nos mesures de courants prédisruptifs, le courant d'ionisation spontanée est de l'ordre de 10^{-17} ampère.

Mobilité des ions et des électrons. — Les ions créés dans un gaz se déplacent dans la direction du champ avec une vitesse moyenne v fonction à la fois du champ X et des chocs avec les molécules du gaz. L'expérience prouve que, dans un domaine très étendu, v est proportionnel à X, le facteur de proportionnalité k étant une constante appelée mobilité des ions. Quand la pression varie, théorie et expérience s'accordent pour montrer que k varie inversement proportionnellement à la pression. v est donc proportionnel au rapport X/p.

Dans l'air comprimé, on ne dispose guère pour la mobilité des ions que de mesures déjà anciennes (21-22) réalisées avec des champs électriques faibles.

En ce qui concerne les ions positifs, elles ont établi que le produit kp reste constant quand p est inférieur à 60 atmosphères, c'est-à-dire dans le domaine intéressant la plupart des recherches sur le potentiel disruptif. Aux pressions supérieures, le produit kp semble s'accroî-

tre avec la pression, autrement dit la vitesse des ions serait légèrement supérieure aux prévisions.

Pour les ions négatifs, le produit kp s'élève régulièrement avec la pression, c'est-à-dire que la vitesse des ions décroît moins vite que ne le voudrait la loi théorique. Les écarts sont de l'ordre de 36 o/o quand p varie de 5 à 60 atmosphères.

Ces résultats expérimentaux correspondent à des champs électriques fort différents de ceux qu'on rencontre dans les conditions disruptives et leur utilisation dans ce dernier cas comporte tous les risques inhérents à une extrapolation, bien que la proportionnalité de v à X/p ait été vérifiée à la pression atmosphérique pour des valeurs de X/p atteignant et même dépassant celles rencontrées dans l'étude de l'amorçage aux pressions élevées (23).

La situation est encore plus défavorable en ce qui concerne la mobilité des électrons. Pour l'air, les mesures de Bradbury et Nielsen (24) ont été effectuées à de faibles pressions. Dans l'air comprimé, on est conduit soit à employer leurs résultats en se fiant à la loi de similitude soit à utiliser des formules théoriques comme l'équation de Compton ou ses dérivées (25), expressions qui vérifient d'ailleurs cette loi.

Capture des électrons libres dans l'air. — Lorsque l'énergie acquise par les électrons du fait du champ électrique n'est pas trop élevée, ceux-ci tendent à se fixer sur les molécules d'oxygène pour former des ions négatifs. Ce phénomène joue un rôle important, notamment dans le calcul des charges d'espace, en raison de la grande différence de mobilité entre les ions et les électrons.

Soit h la probabilité pour qu'un électron heurtant une molécule du gaz donne naissance à un ion négatif et soit i_0 un courant transporté initialement par des électrons libres. Après un parcours dx suivant la direction du champ, la fraction $i_0 h n dx$ de ce courant est transportée par des ions négatifs, ndx étant le nombre de chocs avec les molécules du gaz subi par un électron au cours de ce parcours. Au bout d'un trajet x suivant la direction du champ, la fraction i_x du courant transportée par des électrons libres est telle que :

$$i_x = i_0 \cdot e^{-hnx}.$$

Or :

$$n = \frac{1}{\lambda_e}\sqrt{\frac{m_g}{1,33 m_e}}$$

où λ_e est le libre parcours moyen des électrons égal à $4\sqrt{2}$ fois celui des molécules du gaz et varie inversement proportionnellement à la

pression, m_e et m_g étant respectivement la masse d'un électron et d'une molécule du gaz.

D'autre part h est une fonction de X/p déterminée expérimentalement par Bradbury (26) à des pressions inférieures à 100 mm. de mercure. Le rapport i_x/i_0 se trouve ainsi obéir à la loi de similitude dans la mesure où c'est également vrai pour h.

A 50 atmosphères, et pour des champs de 10 à 60 kV/mm., analogues à ceux rencontrés dans nos études de courants prédisruptifs, soit pour des valeurs de X/p comprises entre 2,6 et 16 volts par centimètre et par millimètre de mercure, h est compris entre 1.10^{-6} et 5.10^{-6}, et présente un maximum relatif pour X/p voisin de 13, soit $E=50$ kV/mm. On en déduit que, après un dixième de millimètre de parcours dans la direction du champ, le rapport i_x/i_0 est compris entre 0,7 o/o et 37 o/o suivant la valeur du champ et que pour $x=1$ mm., tous les électrons ont pratiquement été capturés.

Pouvoir ionisant apparent. — L'ionisation des molécules d'un gaz par des électrons animés d'une énergie suffisante acquise grâce à leur mouvement dans un champ électrique constitue le phénomène fondamental de la plupart des décharges dans les gaz. La multiplication énorme du nombre des électrons qui en résulte explique le transport de courants massifs aussi bien que la formation d'« avalanches » mettant en jeu plusieurs millions de charges élémentaires à partir d'un germe unique. Ce mécanisme découvert et étudié par Townsend reste à la base de toutes les théories modernes. On sait que, suivant les conceptions de Townsend, un électron initial se mouvant dans un champ suffisamment intense provoque l'ionisation d'un certain nombre de molécules du gaz, libérant ainsi de nouveaux électrons qui se comportent de la même manière, provoquant à leur tour l'ionisation de nouvelles molécules et ainsi de suite. Au bout d'un parcours égal à x cm. dans la direction du champ, il a été créé de la sorte :

$$N=e^{\int_0^x \alpha dx}-1$$

électrons par filiation successive à partir de l'électron initial.

Le coefficient α, appelé pouvoir ionisant apparent, ne dépendant *a priori* que de l'énergie gagnée par les électrons du fait de leur mouvement dans le champ électrique et du nombre de leurs collisions avec les molécules du gaz, obéit lui aussi à la loi de similitude de telle manière que :

$$\frac{\alpha}{p}=f\left(\frac{X}{p}\right).$$

Si même aujourd'hui on ne dispose pas de théories rendant quantitativement compte de façon satisfaisante du comportement de α/p en

fonction de X/p (27), la détermination de la fonction f a par contre, et en raison même de l'importance du phénomène, fait l'objet de travaux expérimentaux dans la plupart des gaz usuels.

Dans le cas de l'air, les meilleures données actuellement disponibles sont celles obtenues par Sanders (28). La pression utilisée lors de ces déterminations était de 380 mm. de Hg pour les valeurs de X/p couvrant le domaine intéressant les études de potentiel disruptif au-dessus de la pression atmosphérique. Les résultats obtenus indépendamment par Masch (29) pour des valeurs de X/p un peu supérieures sont en excellent accord avec ceux de Sanders, auxquels certaines recherches plus récentes (30) ont apporté de nouvelles confirmations.

Le calcul à partir de ces données de $e^{\int^x \alpha dx}$ à la pression atmosphérique pour la tension d'amorçage en champ uniforme entre électrodes écartées de d cm. conduit aux valeurs de la table I.

TABLE I

d (cm.) :	0,1	1	5	10
V (kV) :	4,47	31,7	140	266
$X/p \left(\frac{\text{volts}}{\text{cm. mm. Hg}}\right)$:	58,8	41,7	36,9	35
α/p :	0,118	0,022	0,011	0,00605
$e^{\alpha d}$:	8.10^3	$1,1.10^7$	$1,4.10^{18}$	10^{20}

Aux écartements supérieurs à 1 cm., le mécanisme de l'amorçage, suivant les conceptions modernes, se modifie lorsque l'avalanche a parcouru une certaine distance critique x et les évaluations expérimentales de celle-ci (31) tout comme les nécessités théoriques conduisent à $e^{\int_0^x \alpha dx}$ de l'ordre de 10^8.

Ces valeurs très élevées de $e^{\int_0^x \alpha dx}$ font de l'ionisation par chocs électroniques le facteur déterminant de la décharge à la pression atmosphérique. Comme d'autre part α/p varie exponentiellement avec X/p dans le domaine envisagé, il en résulte que le critère d'amorçage de Townsend :

$$\gamma . e^{\int_0^d \alpha dx} = 1$$

conduit pour des valeurs très variées de γ à des valeurs acceptables du potentiel disruptif, si bien que la mesure de ce dernier n'apporte

aucune précision sur la nature du mécanisme secondaire dont le rôle est de fournir de nouveaux électrons en arrière de l'avalanche initiale afin de permettre l'entretien et le développement de la décharge. L'expérience confirme en particulier que la tension d'étincelle est indépendante de la nature du métal des électrodes. Pour la même raison se trouve expliqué l'accord apparemment satisfaisant auquel conduisent des calculs grossiers fondés sur des hypothèses fort différentes de celles de Townsend (32) quant à la manière dont se développe la décharge,

La loi de similitude, dont la loi de Paschen est un cas particulier, étant vérifiée par l'expression $e^{\int_0^x \alpha dx}$, on doit s'attendre, en raison même des écarts à la loi de Paschen observés dans les gaz comprimés, à des différences quand on compare les valeurs de cette expression dans les conditions disruptives pour un même produit pd, à la pression atmosphérique d'une part, à quelques dizaines d'atmosphères d'autre part. En partant par exemple des résultats représentés sur la figure 1, soit pour 50 atmosphères = 51,6 kg./cm², $d = 0{,}1$ cm., $pd = 5$ cm.. atmosphères, une tension d'étincelle de 110 kV dans le cas d'électrodes d'acier inoxydable et de 76 kV dans le cas d'électrodes d'aluminium, on obtient dans l'hypothèse d'un champ uniforme pour $e^{\alpha d}$ respectivement 9,7 et 1,14, valeurs sans commune mesure avec celle pour $p = 1$ atmosphère. Ces résultats sont véritablement surprenants et il apparaît difficile que dans de telles conditions la décharge puisse se développer jusqu'à l'étincelle si on ne fait pas intervenir des mécanismes auxiliaires extrêmement efficaces mettant en jeu les charges d'espace et l'émission des électrodes. Bien que dans les gaz autres que l'air on ne dispose pas de table de α/p couvrant le domaine intéressé, la rapide variation de α/p avec X/p et l'ordre de grandeur des écarts à la loi de Paschen laissent prévoir des conclusions similaires.

On est de la sorte conduit à envisager la possibilité d'écarts à la loi de similitude dans les gaz comprimés.

Malheureusement, la mesure directe de α grâce à la méthode classique qui consiste en l'étude de l'amplification d'un courant photoélectrique entre plateaux parallèles en fonction de la distance des électrodes pour une même valeur de X/p est irréalisable aux fortes pressions en raison précisément de l'émission des électrodes sous l'effet du champ électrique élevé et des perturbations dues aux charges d'espace.

Nous avons alors tenté de détecter d'éventuels écarts à la loi de similitude par la mesure de la force d'attraction électrostatique maximum qui peut s'exercer entre plateaux parallèles recouverts d'isolant, ce qui revenait en somme à utiliser la technique imaginée indépen-

damment et dans un but différent par Jolivet (33). Cette force d'attraction, proportionnelle au carré du champ, ne peut pas croître indéfiniment à une pression donnée quand on augmente la tension appliquée aux électrodes en raison des charges qui réduisent le champ en venant s'accumuler sur l'isolant. Tant que ces charges sont seulement celles qui résultent de l'ionisation spontanée du gaz, leur apport, ainsi que nous l'avons dit plus haut, reste très lent. L'apparition de l'ionisation par chocs au contraire en provoque une libération massive et, comme α/p croît exponentiellement avec X/p dans l'air dans le domaine considéré, on peut prévoir un seuil d'ionisation assez bien défini. Dans l'hypothèse où la loi de similitude serait vérifiée, on doit semble-t-il s'attendre à ce que le seuil se situe pour des forces d'attraction supérieures à la limite que leur impose l'amorçage de l'étincelle en plateaux métalliques nus. On peut même concevoir que, si le volume de gaz entre les plateaux est très faible, les germes nécessaires à l'ionisation soient produits à un rythme assez lent pour que le « retard à l'ionisation » qui en résulte permette l'observation fugitive de forces correspondant à des champs limites plus élevés que ne le voudrait la loi de Paschen.

Nous avons utilisé pour nos expériences un électromètre conçu par Félici (34) et dans lequel l'attraction électrostatique était équilibrée par un électro-aimant. En tension continue, nous avons employé comme électrode mobile un plateau de laiton au bord convenablement profilé et non recouvert d'isolant. L'électrode fixe, de diamètre nettement supérieur, était un plateau de duralumin noyé par moulage dans des isolants variés (araldite, polythène, paraffine) que l'on usinait ensuite. Le blindage du mécanisme de l'électromètre formait anneau de garde pour l'électrode mobile. Les mesures étaient effectuées à pression constante et pour un écartement donné, l'électrode couverte d'isolant servant de cathode en vue d'éviter l'émission froide. On faisait croître la tension jusqu'à ce que la force d'attraction électrostatique sur l'électrode mobile dépassât éventuellement la force d'attraction magnétique fixée au préalable par élévation de 0 à une valeur donnée du courant dans l'électro-aimant. Le « décollage » était détecté par l'extinction d'une ampoule témoin placée en dehors de l'enceinte d'essais. Un tel mode opératoire permettait de s'affranchir des erreurs dues à l'hystérésis magnétique en cas de tâtonnements pour équilibrer une force électrostatique donnée par ajustage du courant dans l'électro-aimant. Ce dernier mode opératoire aurait en outre exigé une durée d'existence plus longue des attractions électrostatiques.

Les résultats ainsi obtenus pour des lames d'air de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur ont été irréguliers. Les champs les plus élevés que nous ayons atteints l'ont été avec une cathode recouverte d'araldite et sont reproduits dans la table II.

TABLE II

Champ maximum entre plateaux recouverts d'isolant dans l'air comprimé.

Pression : (kg./cm²)	Champ : (kV/mm.)
—	—
25	61
30	71,6
45	75

Si on se reporte à la figure 1, on constate que ces champs sont supérieurs au champ disruptif observé entre plateaux d'aluminium pour un écartement il est vrai plus grand, mais qu'ils restent inférieurs, surtout aux fortes pressions, au champ limite déduit de la loi de Paschen et même au champ disruptif entre plateaux d'acier inoxydable.

En tension alternative de fréquence industrielle, il a été impossible de relever les résultats entre plateaux tous deux recouverts d'isolant en raison des vibrations de l'équipage mobile de l'électromètre qui empêchaient d'observer l'extinction franche de l'ampoule témoin.

Ce serait une erreur de conclure hâtivement des données de la table II la non-validité de la loi de similitude. Tout d'abord les expériences étaient faussées par divers phénomènes parasites et des relèvements sensibles du champ maximum ont pu être obtenus en cherchant à y remédier. Entre plateaux métalliques, les étincelles ne montraient aucune tendance particulière à passer près du bord de l'électrode mobile. En dépit de cela, le profil de ce bord n'était peut-être pas tout à fait satisfaisant aux hautes pressions. Mais surtout, les dimensions de l'appareil ne permettaient pas, en dépit de la présence de nombreuses cannelures, de garantir totalement l'absence de rampages sur la périphérie de l'enrobage isolant de la cathode. Il est aisé de comprendre que de tels rampages avaient pour effet l'apport de charges négatives sur la face plane de l'électrode enrobée, produisant une augmentation instantanée du champ dans l'air et l'ionisation du gaz. La présence lors du démontage de charges résiduelles importantes sur la tranche de l'isolant tout comme les gros progrès obtenus en tentant d'éliminer ces rampages apportent la preuve indéniable de leur influence. Signalons en outre que pour des champs élevés, une émission éventuelle de charges par la surface de l'araldite ou les impuretés s'y trouvant en dépit d'un décapage à l'acétone avant montage de l'électrode n'est pas exclue. Par contre, l'augmentation de l'ionisation sur le relief résiduel des électrodes après polissage soigné ne pouvait guère jouer de rôle notable. La

question sera traitée en détail plus loin. Enfin il n'est nullement prouvé que des avalanches importantes soient nécessaires aux fortes pressions pour limiter l'attraction électrostatique. La théorie de la photoïonisation du gaz, que nous envisagerons plus loin, laisse au contraire prévoir que sitôt que l'ionisation sera amorcée localement, elle s'étendra latéralement à tout le volume de gaz situé entre les plateaux de telle sorte que, même si $e^{\int_0^x \alpha dx}$ est relativement faible, l'apport de charges sur l'isolant sera suffisant pour réduire sensiblement le champ dans le gaz.

La discussion de nos expériences sur les forces électrostatiques maxima montre ainsi qu'il est impossible de se prononcer avec certitude sur la vérification de la loi de similitude par le pouvoir ionisant apparent dans le cas des gaz comprimés. La question est cependant par trop fondamentale pour ne pas tenter d'en esquisser l'étude théorique.

Sur la validité de la loi de similitude dans les gaz comprimés. — La loi de similitude, dont le succès est indéniable à la pression atmosphérique et au-dessous et dont la loi de Paschen n'est qu'un cas particulier, repose, de même que toute la théorie classique de la décharge dans les gaz, sur l'application aux ions et aux électrons des calculs de la théorie cinétique des gaz. Cette méthode de raisonnement conduit à étudier les mécanismes fondamentaux de la décharge en fonction d'une part de l'énergie gagnée par les porteurs de charge du fait de leur mouvement dans un champ électrique, d'autre part des chocs, élastiques ou non, qu'ils subissent avec les molécules du gaz. Le nombre de celles-ci étant proportionnel à la pression, ou plus rigoureusement à la densité, il en résulte que les phénomènes fondamentaux de la décharge doivent être étudiés en prenant comme unité de longueur le libre parcours moyen, lui-même inversement proportionnel à la densité du gaz. De là se déduit la loi de similitude.

Remarquons tout d'abord que dans le domaine intéressé par la plupart des recherches sur les propriétés diélectriques des gaz comprimés, on approche pour l'air et l'azote du maximum de compressibilité. D'après Amagat, à 16° C :

Dans l'air : au maximum de compressibilité $pV = 1{,}0379$;
pour $p = 75$ atmosphères au lieu de $pV = 1{,}0587$;
pour $p = 1$ atmosphère ;

Dans l'azote : au maximum de compressibilité $pV = 0{,}9895$;
pour $p = 55$ atmosphères au lieu de $pV = 1{,}0000$;
pour $p = 1$ atmosphère.

Dans ces gaz, les erreurs introduites en utilisant la pression au lieu de la densité ρ restent donc faibles (2 o/o environ pour l'air). Il n'en est plus de même dans CO_2 quand on approche du point de liquéfaction. L'emploi de la densité s'impose alors (12). D'ailleurs l'usage de p au lieu de ρ revient à prendre dans le gaz comprimé pour l'application de la loi de similitude une valeur trop faible du produit ρd, conduisant à des écarts à la loi de Paschen plus faibles qu'ils ne le sont réellement. La correction due aux écarts à la loi de Mariotte n'explique donc en rien les phénomènes observés.

D'autre part le succès de la théorie cinétique des gaz appliquée à l'étude de ceux-ci jusqu'à des pressions atteignant 3 000 atmosphères (expériences d'Amagat) est incontestable. Il ne saurait être question de la mettre en doute ici. Encore convient-il de préciser qu'il s'agit non pas de la théorie élémentaire des gaz parfaits, mais de celle des gaz réels tenant compte des forces de pression interne et des dimensions finies des molécules. Aux très fortes pressions, les forces d'interaction entre les molécules ne peuvent plus être considérées comme nulles par raison de symétrie. La trajectoire d'une molécule entre deux chocs consécutifs cesse d'être rectiligne et la fréquence des chocs s'en trouve accrue. Autrement dit, le libre parcours moyen diminue, ce qui équivaut à une augmentation apparente du diamètre des molécules.

En ce qui concerne notre problème, les perturbations seront dues surtout aux interactions électriques entre les porteurs de charge et les molécules du gaz. A 50 atmosphères, le libre parcours moyen d'une molécule dans l'air est $1,2 . 10^{-7}$ cm. La distance moyenne des centres de deux molécules voisines déduite du nombre d'Avogadro et du volume molaire est d'environ un quart plus faible. A des distances de cet ordre, le champ produit par une charge élémentaire est énorme (de l'ordre de $1,4 . 10^7$ volt/cm. à 10^{-7} cm.) et supérieur aux champs élevés rencontrés dans les études de potentiel disruptif (de l'ordre de 10^6 volt/cm.). Langevin (35) a donné de la force d'attraction entre une charge élémentaire et une molécule du gaz du fait de la polarisation de celle-ci provoquée par le champ dû à la charge, l'expression :

$$f = \frac{K - 1}{4\pi N} \cdot \frac{e^2}{r^5}$$

où K est la constante diélectrique du gaz, e la charge de l'électron, N le nombre de molécules par unité de volume et r la distance. Cette force, inversement proportionnelle à la 5e puissance de la distance, voit son influence croître très rapidement lorsque les molécules se rapprochent sous l'effet de la compression du gaz. Elle a pour résultat la déviation d'un porteur de charge lors de son passage au voisinage d'une molécule, et cela d'autant plus que son énergie cinétique est plus faible. Or on sait que le rapport X/p dans les conditions dis-

ptives diminue quand p croît. Il en est de même de l'énergie quise par libre parcours par les ions et les électrons. Finalement, u fait des interactions que nous venons d'envisager, les libres parurs se trouveront réduits et les pertes d'énergie par centimètre de ogression suivant la direction du champ accrues. Le pouvoir ionint apparent sera diminué par rapport aux prévisions de la loi de militude. C'est à une conclusion similaire que semble être parvenu périmentalement Young (12).

La théorie conduit donc bien à la possibilité d'écarts, mais dans le ns opposé à celui qui expliquerait au moins partiellement les déviaons à la loi de Paschen.

Ch. E. Guye au contraire (36) avait cru pouvoir justifier ces derères dans le cas de CO_2 par des considérations du même ordre, à ne époque où le rôle du métal des électrodes n'était pas encore connu. Cette contradiction évidente repose sur deux erreurs de isonnement. D'après Guye, les électrons seraient soumis, en plus u champ appliqué, à un champ moyen dû à la polarisation du gaz à un champ de choc au moment où ils se précipitent sur une moléule, l'effet de ces deux champs étant d'accroître leur énergie. Or ntre plateaux métalliques parallèles, et tant que les charges d'espace entrent pas en ligne de compte, le champ moyen reste, en dépit e la polarisation, égal au quotient de la d. de p. appliquée ar la distance des électrodes. Le rôle de la polarisation est seulement de créer des perturbations de la répartition du potentiel à échelle des distances intermoléculaires. C'est justement à ces erturbations que Guye attribuait le « champ de choc ». Pour valuer ce dernier, il admettait que dans CO_2 la polarisation était onstituée uniquement par l'orientation des dipôles formés par les molécules du gaz. Des estimations plus récentes ont montré au ontraire que le moment électrique de la molécule de CO_2 est nul. Dans ces conditions, la polarisation est entièrement électronique et e travail du « champ de choc » lorsqu'un électron se précipite sur une molécule est celui de la force d'attraction de Langevin. Comme ce ravail est négligeable au delà d'une distance inférieure à 10^{-7} cm., on ne commet pas d'erreur appréciable en intégrant depuis l'infini. L'énergie gagnée par l'électron du fait du « champ de choc » est alors pratiquement indépendante de la pression et elle reste faible (de l'ordre de 0,52 eV dans l'air et 0,35 eV dans CO_2) devant l'énergie d'ionisation.

Charge d'espace. — Avec l'étude du rôle des charges d'espace sont enfin abordés les mécanismes qui permettent l'explication partielle des écarts à la loi de Paschen. D'après la loi de similitude, les champs électriques dans deux décharges homologues sont multipliés par le même facteur que la pression, les distances se trouvent divisées

par ce facteur et le nombre de charges mises en jeu reste inchangé. Or le champ électrostatique dû à une charge considérée isolément varie comme l'inverse du carré de la distance. Il en résulte immédiatement que l'existence de charges d'espace non négligeables est incompatible avec la vérification expérimentale de la loi de similitude. En fait, le succès de celle-ci s'affirme d'autant mieux qu'on opère à de faibles pressions et avec de faibles densités de courant ou bien avec une telle répartition des charges que l'on ait un plasma (colonne positive de la décharge luminescente). Par contre, il est bien évident que les charges d'espace produiront une déformation relative du champ d'autant plus importante que la pression est plus élevée.

Entre plateaux parallèles, le champ cessera d'être uniforme. Une première conséquence en est une augmentation de l'amplification des courants par ionisation par chocs dans le gaz et de l'importance des avalanches. En effet, comme α/p croît plus vite que X/p dans le domaine qui nous intéresse, $e^{\int_0^d \alpha dx}$, pour une même tension appliquée, est plus grand que lorsque le champ est constant (37).

Dans l'étude du potentiel disruptif, les charges provoquant la perturbation du champ sont d'une part celles qui transportent le courant prédisruptif, d'autre part, dans le premier stade de l'amorçage, celles qui sont libérées au sein même de l'avalanche. Or nos mesures de courants prédisruptifs ont montré que, dans la plupart des cas, l'étincelle survenait pour des courants de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} ampère. Pour des plateaux d'une dizaine de centimètres carrés de surface, cela correspond à des densités de courant j inférieures à 10^{-8} A/cm^2 dans l'hypothèse d'une distribution uniforme du courant sur toute la surface des électrodes. Le cas le plus favorable à la déformation du champ est celui où la totalité du courant est transportée par des ions négatifs, les électrons émis par la cathode se fixant dès leur sortie sur les molécules du gaz. Un calcul classique montre alors que le champ E à une distance x de l'anode sur laquelle le champ est E_0 a pour expression :

$$E^2 - E_0^2 = -\frac{8\pi j x}{k}$$

où k est la mobilité des ions négatifs. Pour $j = 10^{-8}$ A/cm^2 $x = 0{,}05$ cm, et $k = 2{,}1$ cm^2/sec.volt à la pression atmosphérique, on trouve à 50 atmosphères.

$$E_0^2 - E^2 = 2{,}7 \cdot 10^5 \text{ (volt/cm.)}^2.$$

Le champ moyen étant de l'ordre de 10^5 à 10^6 volt/cm., la correction de charge d'espace est tout à fait négligeable. Elle serait par contre de l'ordre de 10 o/o du champ moyen si j était 10^6 fois plus grand, c'est-à-dire si le courant était émis par des centres dont la superficie totale soit de l'ordre de 10^{-5} cm^2. Comme nous le verrons plus loin,

on admet des aires nettement plus faibles pour les centres émetteurs de l'émission froide. Bien qu'au voisinage des conditions disruptives seule une fraction des électrons soit captée par les molécules du gaz, il en résulte que les phénomènes de charge d'espace jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de l'amorçage. Il convient de remarquer que le calcul précédent nous donne seulement une indication. Pour évaluer correctement les perturbations du champ dans le cas de pinceaux très déliés, il n'est plus légitime d'employer des formules du type de celle utilisée ci-dessus et qui ont été établies dans le cas d'une densité de courant uniforme entre plateaux illimités. On pourrait être tenté, pour obtenir un résultat plus conforme à la réalité, de considérer une distribution linéaire de charges sur un segment joignant les plateaux. Cela conduit à chercher le champ produit par une succession d'images électriques illimitée dans les deux sens sur l'axe du pinceau. Le champ s'exprime alors sous la forme d'une série de termes dont la somme dans le cas général est malheureusement inconnue, si bien que la solution exacte du problème ne peut être obtenue et qu'une solution approchée ne pourrait être acquise qu'au prix de laborieux calculs dans chaque cas particulier (38).

Lorsque l'ionisation par chocs commence à se manifester, le nombre d'ions négatifs formés par capture d'électrons dans le gaz est considérablement réduit en raison des valeurs alors plus élevées de X/p.

Entre plateaux parallèles, et dans le cas d'une densité de courant uniforme :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi j}{E}\left(\frac{e^{\int_0^d \alpha dx} - e^{\int_0^x \alpha dx}}{k_+} - \frac{e^{\int_0^x \alpha dx}}{k_-}\right)$$

où k_+ et k_- sont les mobilités des porteurs de charge positifs et négatifs. Or $k_+ \ll k_-$. Par suite :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi j}{k_+ E}\left(e^{\int_0^d \alpha dx} - e^{\int_0^x \alpha dx}\right).$$

Il en résulte que, du fait de leur mobilité beaucoup plus faible, ce sont pratiquement les ions positifs qui déterminent la répartition du champ.

On prévoit ainsi que les charges d'espace auront pour effet de réduire le champ sur la cathode loin des conditions disruptives alors que l'ionisation par chocs est nulle et de l'accroître lorsque celle-ci se manifeste. Comme la fixation des électrons sur les molécules du gaz pour les champs plus faibles rend en outre l'ionisation par chocs tout à fait improbable pour de tels champs, on doit s'attendre dans les gaz comprimés à une croissance du champ sur la cathode à l'approche des conditions disruptives. La répercussion de ce phéno-

mène sur l'émission de la cathode est évidente et permet d'en déduire un mécanisme possible du déclenchement de l'étincelle (39).

Enfin les charges d'espace jouent un rôle essentiel dans les idées modernes sur l'amorçage au voisinage de la pression atmosphérique.

Photoionisation du gaz. — Les difficultés soulevées par l'étude à la pression ordinaire de l'amorçage ultrarapide entre électrodes survoltées et de l'effet couronne ont conduit Loeb (40) et Meek (32) d'une part Raether d'autre part (41), à proposer un processus de l'établissement de l'étincelle fort différent de la description classique de Townsend.

D'après ces auteurs, la tête de l'avalanche émet pendant sa progression des photons susceptibles d'ioniser le gaz. Rapidement absorbés, ces photons libèrent tout autour de l'avalanche principale de nouveaux électrons qui, accélérés par le champ, vont donner naissance à leur tour à des avalanches secondaires. Ces dernières ne se développent pas indépendamment les unes des autres. Elles progressent en effet dans un champ qui est la résultante du champ appliqué et des perturbations de celui-ci causées par la forte densité locale d'ions positifs que le front de l'avalanche principale laisse derrière lui. Elles tendront donc à se fondre en un canal unique (« streamer ») progressant vers les deux électrodes à une vitesse voisine de celle de la lumière.

En dépit d'investigations récentes (42, 43, 44), on sait peu de choses sur le rayonnement ionisant en raison des difficultés expérimentales que soulève sa très courte longueur d'onde. Celle-ci est en effet de l'ordre de 1 000 Å ce qui le situe dans un domaine où l'on ne connaît pas de matériaux peu absorbants.

Par contre, on est mieux renseigné sur sa production et sur le rôle des charges d'espace. L'émission des photons envisagés ne peut résulter que de mécanismes mettant en jeu une énergie au moins égale à celle nécessaire à l'ionisation du gaz, compte tenu des conditions favorables dans le cas d'un mélange de gaz ayant des potentiels d'ionisation différents (air) et de la présence d'atomes ayant des niveaux d'excitation métastables (azote) qui permettent d'envisager l'ionisation par degrés. Ces mécanismes peuvent être soit le choc direct d'un électron avec une molécule, soit plus vraisemblablement des recombinaisons survenant au sein même de l'avalanche (45).

Enfin, la théorie postule, comme nous l'avons dit, l'existence d'une forte charge d'espace positive. Une telle charge ne pourra être obtenue qu'après un certain parcours de l'avalanche en raison de la croissance exponentielle de celle-ci. En écrivant que le champ créé par la masse d'ions positifs laissée derrière lui par le front de l'avalanche après avoir traversé la distance séparant les plateaux est d'un ordre de grandeur comparable à celui du champ appliqué, Meek a pu obte-

nir un critère (32) dont l'accord avec l'expérience est à peu près satisfaisant. Nous avons vu toutefois que cet accord était singulièrement facilité par la variation de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ avec le champ. A un stade plus avancé de la théorie, le rôle des charges d'espace est en outre de provoquer en arrière du front de l'avalanche composé d'électrons rapides une région à champ faible propice aux recombinaisons qui sont à l'origine du rayonnement ionisant. Il en résulte une véritable dislocation de l'avalanche principale, conformément aux observations de Raether et aux prévisions de Teszner (46).

A la pression ordinaire, le succès de la théorie résumée ci-dessus est incontestable à la fois dans le cas des fortes surtensions, dans celui des très longues étincelles et dans l'explication de l'effet couronne. Toutefois, aux distances faibles, et pour des tensions très proches du seuil disruptif, divers travaux expérimentaux (30, 47) semblent montrer que l'avalanche initiale est incapable de se transformer d'emblée en canal d'étincelle. On est conduit à un compromis (48), les conditions requises par le mécanisme du « streamer » n'étant réunies qu'après passage de plusieurs avalanches successives analogues à celles de la théorie de Townsend.

Par le rôle essentiel qu'elle fait jouer à la charge d'espace, la théorie de la photoïonisation du gaz conduit à la non-vérification de la loi de Paschen. Nous avons calculé et reproduit sur la figure 1 les tensions d'amorçage déduites du critère de Meek qui, rappelons-le, repose seulement sur un calcul grossier. On voit que les écarts ne deviennent notables qu'aux fortes pressions et que, de toute façon, ils restent beaucoup plus faibles que les valeurs constatées expérimentalement. Cependant, les très petits écarts observés tant que la pression ne dépasse pas quelques atmosphères et que l'émission des électrodes ne joue pas encore de rôle déterminant peuvent être considérés comme une vérification du bien-fondé de la théorie (49).

En ce qui concerne la formation de l'étincelle aux pressions élevées, il est douteux que la photoïonisation joue un rôle essentiel au premier stade, en raison de la faiblesse de $e^{\int_0^d \alpha dx}$, même dans le cas où l'on admet de fortes modifications du champ par charges d'espace. Par contre cette théorie permet de comprendre, tout comme dans le cas de l'effet couronne, comment la décharge, une fois amorcée localement, peut se propager à travers une région à champ trop faible pour que l'ionisation y soit importante. Les avalanches nées quasi simultanément de germes libérés par la photoïonisation suivant un axe parallèle aux lignes de force du champ électrique appliqué (fig. 3) créent, par la dissymétrie des charges d'espace dues à leur front formé d'électrons rapides et à leur traîne d'ions positifs pratiquement immobiles pendant la durée du développement du phénomène,

une distorsion du potentiel le long de l'axe. Il en résulte une réduction du champ au sein des avalanches et un renforcement entre deux avalanches voisines. L'ionisation sur leur front peut ainsi demeurer importante et permettre l'établissement rapide d'un canal ionisé continu entre les électrodes.

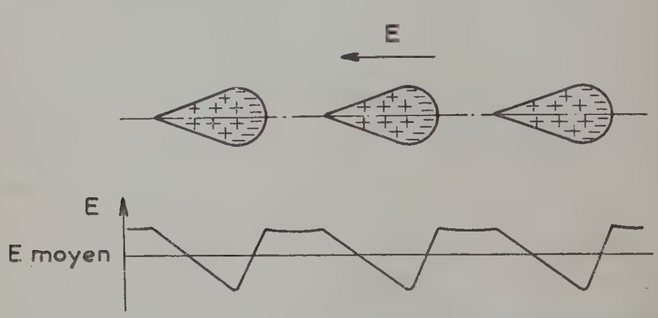


Fig. 3. — Formation du canal prédisruptif et répartition schématique du champ le long de son axe.

Abaissement du potentiel d'amorçage par courant prédisruptif. — Puisque aucun des phénomènes étudiés jusqu'ici n'apporte d'explication satisfaisante aux écarts à la loi de Paschen et que l'existence de courants prédisruptifs dépendant de l'émission des électrodes est aujourd'hui bien établie, il est intéressant de voir, compte tenu de cette dernière donnée, si les idées classiques permettent un nouveau pas vers la solution du problème.

On sait depuis longtemps que, à la pression atmosphérique et au-dessous, on abaisse le potentiel disruptif en irradiant les électrodes avec des rayons ultraviolets, ce qui a pour effet le passage d'un courant photoélectrique dans le gaz.

Lorsque l'irradiation est très faible, les électrons libérés de la sorte fournissent en quantité suffisante les germes nécessaires à l'amorçage de la décharge et régularisent les mesures par suppression du retard disruptif. Pour les irradiations plus fortes, l'expérience a montré (50) que l'abaissement ΔV du potentiel disruptif croissait de moins en moins vite avec le courant photoélectrique. D'abord proportionnel à la racine carrée de ce dernier, il ne l'est plus ensuite qu'à sa racine quatrième. Ces observations ont pu être justifiées par l'étude théorique du phénomène sur la base de la théorie de Townsend en faisant intervenir les variations de γ avec les modifications du champ résultant des charges d'espace dans le gaz dues au courant photoélectrique (51), mais, à la lumière des conceptions modernes sur l'amorçage, l'explication ainsi fournie apparaît contestable (52).

White d'autre part (53), adoptant comme critère approché de

l'amorçage, valable dans un intervalle limité, que le nombre d'ions positifs nés de l'amplification par ionisation par chocs du courant photoélectrique doit être constant, a établi expérimentalement que dans le cas de courants intenses les champs disruptifs pour deux courants i_0 et i_1 vérifiaient l'équation :

$$\alpha_0 - \alpha_1 = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{i_1}{i_0}$$

où α_0 et α_1 sont les pouvoirs ionisants apparents correspondant aux cas 0 et 1 dans l'hypothèse d'un champ uniforme et d la distance des électrodes. Les charges d'espace font en sorte que la pente de la droite $\alpha_0 - \alpha_1 = f\left(\log \frac{i_1}{i_0}\right)$ est un peu inférieure à $1/d$. En raison de la rapide variation de α/p avec X/p, l'abaissement du potentiel disruptif reste relativement faible et n'a pas dépassé 8 o/o dans les mesures de White.

Quand on cherche à transposer ces résultats dans le cas des gaz comprimés en substituant au courant photoélectrique créé artificiellement l'émission des électrodes sous l'effet des champs élevés, on se heurte à l'extraordinaire faiblesse de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ en champ uniforme signalée plus haut et on est conduit à envisager des densités de courant énormes qui ne peuvent s'expliquer que par la concentration du courant prédisruptif en pinceaux très déliés, ce qui est d'ailleurs conforme à l'hypothèse de l'émission froide. Les ordres de grandeur sont alors si différents que l'extension des résultats rappelés ci-dessus est impossible, même en première approximation et que le mécanisme de l'amorçage doit être entièrement repensé.

Conclusion. — En résumé, l'étude des phénomènes fondamentaux de la décharge ayant leur siège dans le gaz permet de prévoir, en l'absence de données expérimentales sérieuses, sinon la vérification de la loi de similitude appliquée à la mobilité des charges et au pouvoir ionisant apparent, du moins des déviations dans le sens opposé de celui qui expliquerait, au moins partiellement, les mesures de potentiel disruptif aux fortes pressions. Bien que le rôle des charges d'espace devienne de plus en plus prépondérant au fur et à mesure que la pression s'élève, la théorie de la photoïonisation du gaz paraît inapplicable au premier stade de l'amorçage, et la simple extension au courant prédisruptif des résultats classiques concernant l'abaissement de la tension d'étincelle par irradiation est impossible en raison de la disparité des ordres de grandeur.

Une explication satisfaisante des écarts à la loi de Paschen ne peut donc résulter que d'une étude approfondie des courants prédisruptifs eux-mêmes et des phénomènes intervenant à la surface des électrodes.

DEUXIÈME PARTIE

COURANTS PRÉDISRUPTIFS DANS LES GAZ COMPRIMÉS

L'apparition dans la littérature de l'hypothèse de courants prédisruptifs dus à l'émission froide de la cathode pour expliquer l'abaissement de la tension d'amorçage entre plateaux dans les gaz comprimés n'est pas récente (7). Il a toutefois fallu attendre les travaux de Howell (8) puis de Félici et de Mlle Marchal (11) pour qu'on en cherchât la vérification expérimentale. Enfin, à notre connaissance, la mesure de ces courants pour des intensités inférieures à un microampère n'a été effectuée que par Young (12) et nous-même (54).

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

L'étude des courants prédisruptifs pose les problèmes habituels inhérents à la mesure de courants très faibles dans des circuits soumis à de hautes tensions.

Source H. T. — Si pour les expériences de potentiel disruptif nous disposions de tensions de plusieurs centaines de kilovolts fournies par des génératrices électrostatiques, l'emploi de ces dernières dans l'étude des courants prédisruptifs était éliminé par suite de la haute stabilité requise sous peine de voir les fluctuations de tension créer des courants parasites de l'ordre des courants mesurés.

Nous avons construit un circuit redresseur-multiplicateur de tension de Greinacher à 3 étages, alimenté directement en 50 périodes pour des raisons de commodité, et équipé de kénotrons Miniwatt 1875. Ceux-ci étaient faciles à remplacer en raison de leur bas prix et ils supportaient facilement une tension inverse de 15 kV. On disposait de la sorte d'une H. T. continue, réglable de 0 à 45 kV en agissant sur la tension primaire du transformateur H. T. du redresseur. En vue de s'assurer le maximum de stabilité, le chauffage aussi bien que le transformateur H. T. étaient alimentés à partir du secteur à travers un « Reguvolt » à circuit résonnant et transformateur à fer saturé. Nous le faisions travailler dans les conditions optima en portant sa charge au voisinage de sa valeur nominale à l'aide de rhéo-

stats et en corrigeant par une capacité appropriée le facteur de puissance du montage. La H. T. continue ainsi obtenue se maintenait stable à ± 0,3 o/o près pendant plus d'une demi-heure. Quant à l'amplitude de l'ondulation, elle a pu être évaluée à moins de 0,3 o/o de la tension délivrée, compte tenu du débit dans l'appareil servant à la mesure de la H. T.

Mesure de la H. T. — En raison de la variation très rapide des courants prédisruptifs avec la tension, la mesure de celle-ci rendait nécessaire un appareillage à la fois sensible et fidèle. Nous avons utilisé un diviseur à résistances prévu initialement pour une tension maxima de 200 kV et constitué de 200 résistances de 5 mégohms 1 watt montées sur un cadre de bakélite de près de 2 m. de haut placé lui-même dans un cylindre protecteur de papier bakélisé. Le cadre était calé dans le tube au moyen de tores métalliques connectés à la chaîne de résistances et servant en même temps à répartir le champ électrique le long de la colonne de manière à éviter tout effluvage parasite. Les chutes ohmiques sur la dernière et les quatre dernières résistances du diviseur respectivement étaient mesurées à l'aide de voltmètres électrostatiques Trüb Taüber de calibre 125 et 1 000 volts préalablement étalonnés. On couvrait ainsi l'intervalle de 8 à 50 kV. Pour mesurer les tensions plus faibles de même que pour contrôler la stabilité de la H. T., on branchait en opposition sur la dernière résistance du diviseur un montage potentiométrique alimenté par des piles de radio et utilisant un galvanomètre comme instrument de zéro. La sensibilité de ce montage permettait de mettre facilement en évidence des variations inférieures à 1/1 000 de la H. T. L'échelle de tensions utilisée permettait des mesures à mieux de 1 o/o près en valeur relative, et probablement à mieux de 5 o/o près en valeur absolue, ce dernier étalonnage n'ayant été effectué que par référence à l'éclateur à sphères. Nous avons renoncé à mesurer directement le courant à travers le diviseur en raison de la non-linéarité du courant avec la tension à travers les résistances. En outre la résistance de la chaîne varie un peu avec sa température alors que le rapport des résistances, provenant toutes d'un même lot de fabrication, y est pratiquement insensible.

Mesure des courants prédisruptifs. — Le problème de la mesure des courants prédisruptifs est délicat par suite de leur faiblesse, de leur large intervalle de variation et du risque d'étincelle entre les électrodes. Il exige un appareillage à la fois sensible, doté d'une gamme étendue de sensibilités et très robuste. Les galvanomètres étant écartés *a priori* du fait de la fragilité de leur cadre aux ondes de choc, nous nous sommes tourné vers les méthodes électrométriques et nous avons mesuré la chute ohmique produite par le courant

prédisruptif sur de fortes chaînes de résistances à l'aide d'un électromètre à quadrants.

Ces chaînes étaient constituées par des résistances de radio soudées bout à bout et enfermées dans un sachet de chlorure de vinyle destiné à les isoler et à les protéger des poussières et de l'humidité. Le tout était placé dans des tubes de bakélite autour desquels on avait enroulé une feuille de cuivre reliée à la masse générale de l'installation en vue d'assurer le blindage électrique. Toutes les connexions entre l'enceinte d'essais, les résistances et l'électromètre étaient assurées par des fils isolés au polythène et blindés par une tresse de cuivre. Les chaînes avaient les valeurs 0,3, 3, 30, 300 et

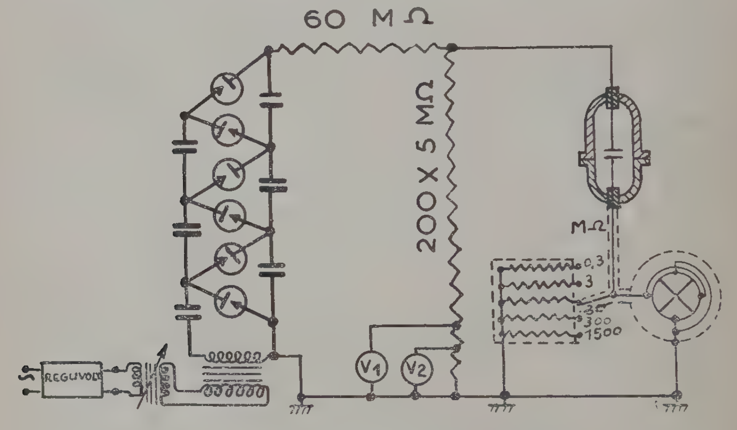


Fig. 4. — Schéma du montage électrique.

1 500 mégohms. Leur valeur était déduite, pour la plus faible, par comparaison directe avec une résistance métallique, pour les autres, de proche en proche au moyen d'un pont de Wheatstone dans lequel deux branches étaient constituées par des résistances métalliques et dont l'instrument de zéro était un électromètre à quadrants. Chaque mesure de rapport étant faite avec une précision dépassant 1 o/o, c'est une erreur inférieure à 5 o/o qui était commise sur l'étalonnage de la résistance la plus élevée, valeur parfaitement admissible étant donnée la reproductibilité des courants étudiés. Pour la même raison, nous avons négligé la variation des résistances avec la température ambiante. La résistance d'isolement du circuit de mesure était très grande devant la valeur de la plus forte résistance de mesure utilisée.

L'électromètre était un électromètre à quadrants de Dolezalek employé en montage hétérostatique, avec une tension auxiliaire four-

nie par une batterie de piles de 90 volts. L'utilisation d'un fil de tungstène de 15 microns de diamètre pour la suspension de l'équipage mobile lui donnait une sensibilité réduite à 6,8 cm. de déviation du spot par volt sur une échelle à 2 m. Cette réduction de sensibilité était compensée par une excellente résistance aux violentes impulsions résultant du passage d'étincelles dans l'enceinte d'essais et supprimait les difficultés habituellement rencontrées dans les mesures électrométriques du fait des f. é. m. thermoélectriques. L'étalonnage de l'appareil effectué avec une pile étalon se maintenait remarquablement constant dans le temps et les élongations du spot variaient linéairement avec la tension à 1 o/o près dans l'intervalle utilisé.

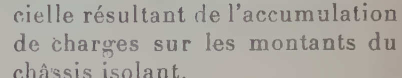
L'appareillage constitué par les résistances et l'électromètre permettait une mesure de courants dans un intervalle s'étendant de 10^{-11} A à quelques microampères. Les courants plus forts étaient mesurés par un microampèremètre de type industriel protégé contre les ondes de choc par une capacité et une ampoule au néon montées toutes deux en dérivation sur lui. Les fluctuations de la haute tension produisant en dépit de l'alimentation stabilisée du redresseur un courant parasite de charge et de décharge de la capacité formée par les électrodes de l'ordre de 10^{-11} A, il n'y avait aucun intérêt à chercher à accroître la sensibilité du dispositif.

L'ondulation du redresseur provoquait dans le circuit de mesure le passage d'une composante alternative parasite dont l'effet sur l'électromètre n'était pas tout à fait négligeable en raison du terme proportionnel au carré de la tension dans l'expression du couple s'exerçant sur l'équipage mobile. Toutefois les déviations parasites étaient de l'ordre du millimètre et on rendait leur influence négligeable en changeant de sensibilité pour les faibles élongations du spot. Par contre les montages électroniques que nous avons essayés se sont révélés inutilisables en raison de l'effet de détection qu'ils exerçaient sur cette composante alternative.

Electrodes. — Les électrodes utilisées, d'une surface de 10 cm² environ, réalisaient approximativement le profil à champ électrique constant étudié par Félici (55). Au démontage, il ne se révélait pas d'accumulation anormale de cratères d'étincelles sur la périphérie, indication de l'absence de concentration du champ sur la région marginale. Le polissage de la surface utile était achevé sur disque de feutre imbibé d'une fine suspension d'alumine et la qualité des résultats ainsi obtenus a été vérifiée à maintes reprises au microscope métallographique. Pour éviter la mise à nu du métal sous-jacent sous l'effet des étincelles qui se produit dans le cas de dépôts électrolytiques minces, nous avons utilisé seulement des plateaux massifs. De même une résistance de protection de 60 MΩ était insérée

entre le redresseur d'une part, l'enceinte d'essais et le diviseur de tension d'autre part, pour limiter l'altération des surfaces lors des amorçages.

Après nettoyage, les électrodes étaient fixées sur un châssis isolant en permali et en cibanite muni de trois vis calantes pour faciliter le réglage du parallélisme. Un écran métallique (fig. 5) permettait d'éliminer la collecte par l'électrode basse tension d'une part des ions qui auraient pu se produire en diverses régions de l'enceinte d'essais, d'autre part d'un éventuel courant de conductibilité superfi-



cielle résultant de l'accumulation de charges sur les montants du châssis isolant.

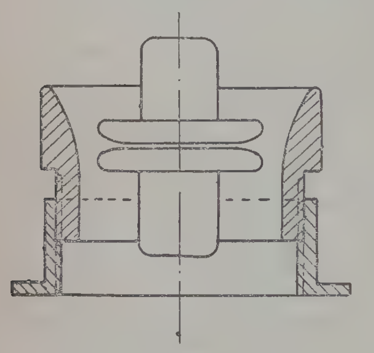


Fig. 5. — Ecran électrique.

Purification du gaz. — Le gaz utilisé — l'air dans la plupart de nos mesures — était desséché et déshuilé au sortir de la bouteille par passage à travers un tube rempli de desséchant industriel à base de gel de silice que l'on régénérait de temps à autre. Il était ensuite dépoussiéré par traversée d'un tampon d'ouate serré entre de fines toiles métalliques croisées à la sortie du dessiccateur. L'humidité contenue dans l'enceinte d'essais lors de sa fermeture était éliminée grâce à du gel de silice, ou, exceptionnellement, de l'anhydride phosphorique, placé dans l'enceinte, où le gaz séjournait généralement une nuit entre le remplissage et les mesures.

CHAPITRE II

OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures que nous avons effectuées dans l'air à des pressions voisines de 50 kg./cm² avec des électrodes de divers métaux (aluminium titrant au moins 98 o/o, cuivre électrolytique, acier doux, acier inoxydable à 18 o/o Cr et 10 o/o Ni) écartées de moins de 1 mm. présentent un certain nombre de traits communs :

— les courants obtenus lorsqu'on applique une série de tensions croissantes à des électrodes fraîchement polies augmentent sans régularité avec la tension. A tension constante, ils décroissent géné-

ralement avec le temps non sans fluctuations. Si on diminue ensuite a tension avant qu'il soit passé d'étincelle, la nouvelle courbe obte- ue se situe tout entière en dessous de la précédente (fig. 6). En épétant l'expérience, les courbes successives deviennent de plus en lus régulières en même temps que l'écart entre chacune d'elles liminue. On tend ainsi vers une stabilisation de la caractéristique lu courant en fonction de la tension accompagnée d'une réduction notable de celui-ci ;

— les étincelles, même isolées, sont suivies d'une augmentation du

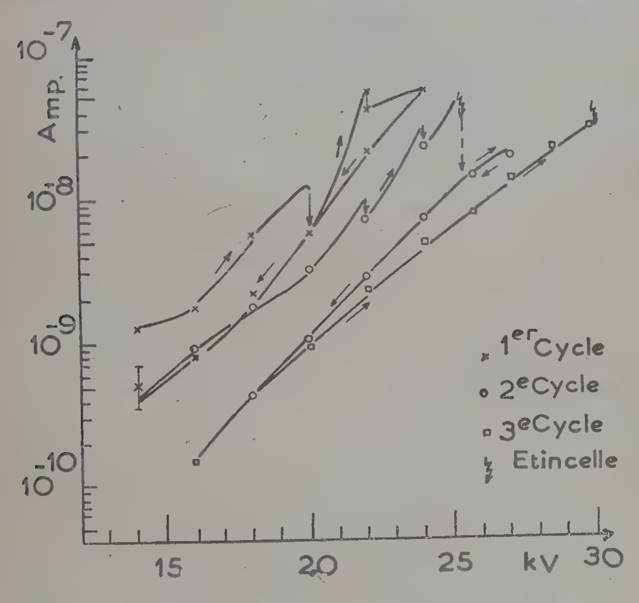


Fig. 6. — Courants initiaux entre électrodes d'acier inoxydable dans l'air. P = 50,2 kg./cm², d = 0,26 mm.

courant qui n'atteint sa valeur de régime, le plus souvent différente de celle avant l'étincelle à la même tension, qu'au bout d'un temps de l'ordre de plusieurs minutes. Ce résultat est remarquable car la constante de temps du circuit de mesure et la durée de restauration de la H. T. sont très nettement inférieures ;

— les premières étincelles, imprévisibles *a priori* (on sait en effet que dans les gaz comprimés, le potentiel disruptif ne présente une certaine régularité qu'après « formation » des électrodes par amorçages répétés), sont suivies d'une réduction importante de la valeur de régime du courant en même temps qu'elles hâtent la stabilisation de la caractéristique. En conséquence, après avoir relevé les valeurs ini-

tiales du courant, nous avons fait généralement passer volontairement un nombre suffisant de décharges pour obtenir à la fois une certaine fixité de la tension disruptive et une amélioration rapide de la reproductibilité des courants ;

— après un nombre élevé d'amorçages (plusieurs centaines), le courant présente une augmentation durable et importante comme le montrent les résultats de la table III. Dans certains cas, il peut être multiplié par plus de 100 sans que, chose remarquable, le potentiel disruptif en soit fatalement affecté de manière sensible ;

TABLE III

Influence du passage d'un nombre élevé d'étincelles

(Electrodes de Cu. $P = 49{,}7$ kg./cm², $d = 0{,}32$ mm.).

Tension (kV)	24	27	30	V_e (kV)
Après stabilisation relative de V_e par passage d'étincelles $i(10^{-10}$ A). . .	4	10	31	30,7
Valeur de régime après passage d'un très grand nombre d'étincelles $i(10^{-10}$ A).	350	630		30,0

— en dépit de la stabilisation de la caractéristique, la reproductibilité des mesures reste faible. Des écarts de 25 o/o et plus sur la valeur du courant à une tension donnée sont fréquents. D'ailleurs, à tension constante, le courant n'est pas rigoureusement invariable dans le temps. Il présente des fluctuations d'une part et d'autre part une dérive lente. Cette dernière consiste souvent en une diminution aux fortes tensions, en une augmentation aux basses, mais il s'en faut que le sens de la dérive soit reproductible même au cours d'une même série de mesures;

— une fois la stabilisation atteinte, les courbes :

$$\log i = f(V)$$

représentant les caractéristiques en coordonnées semi-logarithmiques ont l'aspect de celles de la figure 7. Dès qu'on considère un intervalle un peu étendu, elles n'obéissent à aucune loi simple. On notera toutefois la croissance très rapide du courant avec la tension ;

— l'approche de l'étincelle ne se manifeste en général par aucun signe particulier ; celle-ci survient inopinément. On a toutefois observé dans certains cas soit une croissance lente et régulière du courant à tension constante, soit des fluctuations et il arrive parfois

que la courbe log $i = f(V)$ présente un point d'inflexion peu marqué près du potentiel disruptif.

— les amorçages répétés produisent sur les électrodes d'acier doux et d'aluminium des altérations importantes liées à des modifications notables des variations du courant. Ce cas particulier sera discuté ultérieurement.

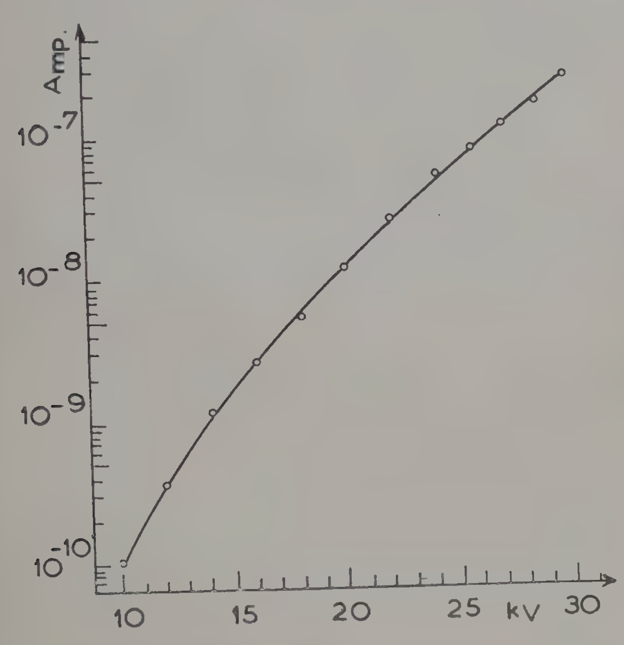


Fig. 7. — Courant prédisruptif entre électrodes d'acier inoxydable après formation. $P = 49,5$ kg./cm², $d = 0,26$ mm.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DE L'ÉMISSION FROIDE

Comme il a déjà été dit à maintes reprises, c'est l'hypothèse de l'émission froide qui a inspiré les travaux récents. Le phénomène de l'émission froide d'électrons sous l'effet de champs électriques élevés dans le vide est aujourd'hui bien connu. Rappelons-en brièvement les principales propriétés :

— la caractéristique des courants d'émission froide en fonction de la tension ne devient reproductible qu'à condition d'avoir décrit au

préalable un certain nombre de cycles et de n'opérer ensuite qu'à des tensions inférieures à la tension maxima atteinte lors de ceux-ci. Cette stabilisation s'accompagne d'une réduction notable des courants par rapport à leur valeur initiale (56) ;

— diverses expériences ont mis en évidence que le courant d'émission froide n'était pas uniformément réparti sur la surface de la cathode, mais provenait d'un petit nombre de centres privilégiés d'aire très faible (de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-13} cm^2) (57) ;

— le calcul théorique sur les bases de la mécanique ondulatoire de la loi suivie par la caractéristique conduit à la formule (58) :

$$j_0 = 1{,}55 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{E^2}{\varphi} \cdot 10^{\frac{-2{,}98 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \xi}{E}}$$

(j_0 : densité de courant en A/cm^2 à la température du zéro absolu, E : champ électrique en volts/cm., φ : potentiel d'extraction du métal en volts, ξ : fonction généralement voisine de 1 permettant de tenir compte de la réduction par le champ E de la barrière de potentiel due aux charges images).

L'expérience montre que sur les intervalles les plus étendus, le courant variant par exemple de 10^{-16} à 10^{-5} A (58), le phénomène obéit à une loi de la forme :

$$i = AE^2 e^{-B/E}$$

où A et B sont des constantes. Par contre, et sauf précautions spéciales (59), l'accord numérique entre les valeurs mesurées et calculées de ces constantes est franchement mauvais. C'est ainsi que d'après la théorie on ne devrait pas observer de courants détectables pour des champs inférieurs à 10^7 volt/cm., alors qu'on a pu en mesurer pour des champs compris entre 10^5 et 10^6 volt/cm.

— lorsque la température varie, les densités de courant aux températures absolues T et o sont liées par :

$$\frac{j_T}{j_0} = 1 + \frac{4 \cdot 10^8 T^2 \varphi}{E^2}$$

loi qui laisse prévoir une influence négligeable de la température. C'est bien la conclusion à laquelle aboutissent les travaux expérimentaux : aucune variation sensible des courants d'émission froide n'a pu être mise en évidence entre la température ambiante et le moment où l'émission thermionique devient prépondérante (60) ;

— la plupart des expériences ont été effectuées avec des configurations d'électrodes dissymétriques, assurant la concentration du champ sur la cathode. En renversant la polarité, aucun courant n'a pu être obtenu, si élevé que soit le champ sur l'anode (61) ;

CHAPITRE IV

COMPARAISON DES LOIS DE L'ÉMISSION FROIDE AVEC LES PROPRIÉTÉS DES COURANTS PRÉDISRUPTIFS DANS LES GAZ COMPRIMÉS

La comparaison des lois de l'émission froide dans le vide avec nos résultats expérimentaux fait apparaître, en dépit de certaines concordances, des divergences notables qui imposent des retouches importantes à l'hypothèse initiale et font ressortir la complexité des phénomènes dans les gaz comprimés.

Les phénomènes de formation dans le vide et aux fortes pressions présentent une grande analogie. Le rôle des étincelles se comprend sans peine si on considère les modifications locales qu'elles produisent sur la surface des électrodes. En particulier, l'observation microscopique nous a montré que le passage d'un nombre élevé de décharges provoquait une altération importante des surfaces touchant à la fois leur microrelief et leur état d'oxydation.

Nous avons vu par ailleurs que pour justifier une perturbation notable du champ par les charges d'espace, il était nécessaire d'admettre la concentration du courant prédisruptif en faisceaux de section infime devant la superficie totale des électrodes. Cette hypothèse est en parfait accord avec les propriétés de l'émission froide.

Par contre, la comparaison des courants mesurés avec la loi suivie par l'émission froide fait apparaître de profondes divergences. Les courbes (C) obtenues en représentant à partir de nos données expérimentales les variations de :

$$\log (i/E^2) = f(1/E)$$

sont analogues à celles de la figure 8 et présentent une concavité certaine vers le haut et de plus en plus marquée aux champs élevés. Dès qu'on considère un domaine un peu étendu, elles ne sont pas du tout linéaires.

Leur pente est à peu près reproductible, en dépit des grosses variations d'ordre de grandeur du courant qu'entraîne l'évolution de la surface des électrodes sous l'effet du passage du courant lui-même et des étincelles. Mais elle ne montre pas les différences sensibles qu'on est en droit d'attendre quand on change de métal bien que le potentiel d'extraction de celui-ci intervienne à la puissance 3/2 dans la pente de la droite théorique d'émission froide. Par exemple, si on trouve effectivement des valeurs proches pour l'acier ($\varphi_{Fe} = 4,77$ V) et pour le cuivre ($\varphi_{Cu} = 4,46$ V), on observe des résultats également voisins avec l'aluminium ($\varphi_{Al} = 2,26$ V). D'ailleurs le potentiel d'extrac-

tion tel qu'on peut tenter de le déduire de la tangente aux courbes (C) est de l'ordre de 0,12 V, c'est-à-dire bien inférieur à celui du métal.

D'autre part, l'hypothèse de l'émission froide qui ne fait intervenir que la cathode est incapable d'expliquer à elle seule l'influence reconnue expérimentalement du métal de l'anode sur le potentiel disruptif.

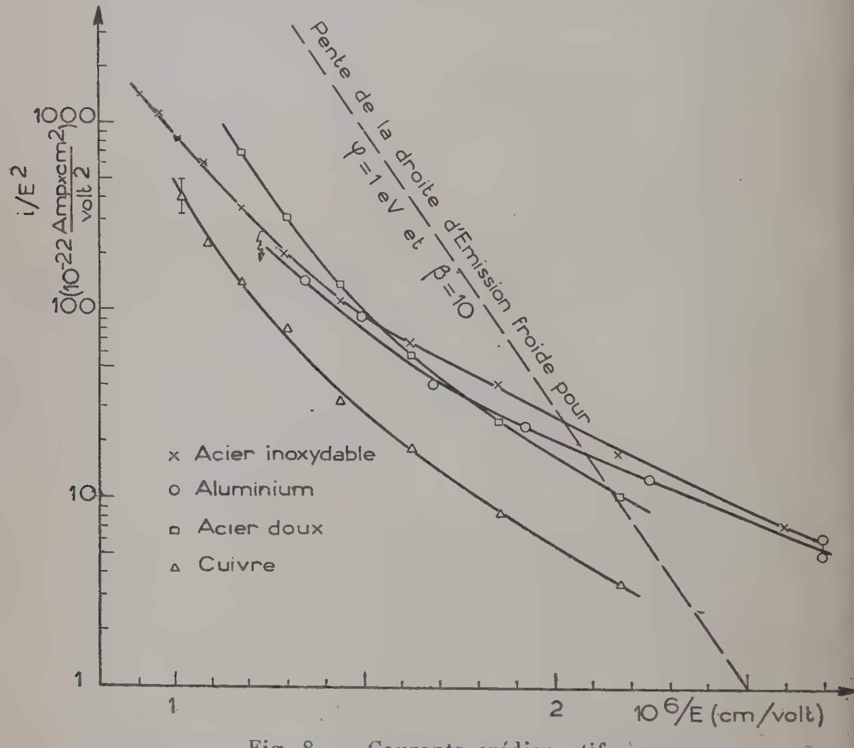


Fig. 8. — Courants prédisruptifs dans l'air comprimé et loi d'émission froide. (P = 50 kg./cm², d = 0,27 mm.).

CHAPITRE V

MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS DE L'ÉMISSION FROIDE DANS LES GAZ COMPRIMÉS

Aux vides poussés nécessaires à l'étude de l'émission froide (faute de quoi il se produit une décharge dans le gaz résiduel qui a pour effet de réduire les champs accessibles), les électrons ne rencontrent

qu'exceptionnellement une molécule de gaz au cours de leur trajet entre les électrodes. La situation est *a priori* toute différente dans un gaz comprimé où les électrons voient au contraire leur progression entravée par leurs chocs continuels avec les molécules du gaz.

Il n'y a donc pas lieu d'être surpris par les divergences constatées entre les propriétés des courants prédisruptifs et celles de l'émission froide dans le vide. On sait du reste que même dans le vide l'accord entre la théorie et l'expérience est loin d'être parfait à moins de précautions spéciales.

Ionisation par chocs. — La source d'écarts la plus évidente est l'amplification du courant d'émission froide en raison de l'ionisation par chocs dans le gaz. Nous avons déjà vu que pour la tension d'étincelles l'expression $e^{\int_0^d \alpha dx}$ calculée dans l'hypothèse d'un champ uniforme était très petite. Il en sera *a fortiori* de même aux tensions plus faibles rencontrées dans la mesure des courants prédisruptifs. C'est ainsi que dans les conditions de la figure 8 ($P = 50$ kg./cm², $l = 0{,}27$ mm.) les tables de Sanders conduisent pour $E = 100$ kV/mm. à $e^{\alpha d} = 10^{0{,}142} = 1{,}4$. La correction qui en résulte en posant brutalement :

$$i = e^{\alpha d} . AE^2 e^{-B/E} \tag{1}$$

est insuffisante pour ramener la linéarité des courbes (C). Toutefois, il semble que si $e^{\alpha d}$ était égal à 4 environ, les points expérimentaux pour $E = 100$ kV/mm. seraient ramenés sur le prolongement des arcs de courbe (C) correspondant aux champs faibles. En raison de la variation exponentielle de α/p avec X/p, cela équivaudrait seulement à une augmentation de l'ordre de 15 o/o du champ moyen. Une telle modification n'est pas inconcevable si on fait intervenir les charges d'espace pour l'expliquer. Nous avons vu en effet que $e^{\int^d \alpha dx}$ était plus grand en champ non uniforme. Pour $E = 80$ kV/mm., la correction devrait équivaloir à une augmentation d'environ 25 o/o du champ moyen. L'accroissement en valeur relative de cette augmentation est inattendu car les variations du champ d'une part et de la densité de courant d'autre part sont incapables de la justifier. Par contre, ce phénomène est en accord avec les conclusions de Young opérant dans CO_2 (12). Cherchant à déterminer, faute de table disponible dans le domaine considéré, la fonction :

$$\alpha/\rho = f(X/\rho)$$

à partir de ses mesures de i et grâce à l'équation (1), cet auteur a obtenu pour diverses pressions des résultats qui ne se situent pas sur la même courbe. Tout se passait comme si, à pression constante,

α/ρ croissait moins vite avec X/ρ qu'il ne le fait à X constant et ρ variable. Si on admet pour α/ρ dans CO_2 une variation analogue à celle dans l'air et l'azote (62), les valeurs de α/ρ trouvées par Young semblent être plus grandes que celles attendues de l'extrapolation d'ailleurs hasardeuse des résultats d'Engel et Steenbeck (63) pour des $X/\rho \geqslant 100$. Enfin la concavité des arcs de courbe $\log(\alpha/\rho) = f \log(X/\rho)$ à pression constante est en sens inverse de celui voulu par la loi exponentielle observée dans l'air et l'azote pour le même domaine.

Il résulte de tout ceci que l'équation (1), fondée sur l'hypothèse d'un champ uniforme entre les électrodes, est incapable de rendre compte de la variation des courants mesurés, même si on tente de la corriger par les considérations élémentaires de charge d'espace présentées ci-dessus.

Influence du relief des électrodes. — L'expression $e^{\int^d \alpha dx}$ se trouvera accrue s'il existe à la surface des électrodes des aspérités entraînant une concentration locale du champ. Si ces perturbations sont assez importantes, on peut même envisager la présence d'un effet couronne autonome. C'est l'hypothèse invoquée par Howell (8) pour expliquer ses expériences où, tentant d'accroître l'émission froide en rendant rugueuse l'une de ses électrodes, il avait constaté que l'effet obtenu était indépendant de la polarité. Le raisonnement est *a priori* plausible car les phénomènes de la décharge dans les gaz devant être ramenés à l'échelle des libres parcours moyens, il n'est pas impossible que des aspérités dont l'effet est négligeable à la pression ordinaire se mettent à jouer un rôle notable aux fortes pressions.

D'autre part, quand on cherche à déduire le potentiel d'extraction φ d'une cathode à partir de la pente des droites d'émission froide relevées expérimentalement dans le vide, on obtient des valeurs anormalement basses quel que soit le soin apporté au nettoyage et au dégazage de la surface. Les expériences d'Ahearn (60), où la caractéristique d'émission d'un même filament était étudiée alternativement à la température ordinaire et en le chauffant sont particulièrement significatives à cet égard. Alors que l'émission thermionique conduit à la valeur correcte de φ correspondant au métal de la cathode, l'émission froide donne des résultats nettement inférieurs. Ce désaccord a conduit depuis longtemps à supposer que le champ électrique intervenant dans l'équation théorique de l'émission froide n'est pas le champ moyen tel qu'on peut le déduire de la configuration géométrique idéale des électrodes, mais le champ local déterminé par leur relief réel. De là la considération, même sur des surfaces optiquement polies, d'aspérités submicroscopiques. Haefer (59) a pu démontrer la validité de cette hypothèse en mesurant le courant émis par une pointe dont il projetait le profil à l'aide d'un microscope électronique afin de pouvoir calculer le champ effectif à son sommet. Il est

courant dans la littérature d'introduire un coefficient β représentant le rapport du champ réel en un point de la surface de la cathode au champ déduit de son profil macroscopique (57).

Pour évaluer β la plupart des auteurs se réfèrent à un raisonnement dû à Schottky (64) dont nous donnons ci-dessous une forme un peu modifiée. Soit une aspérité hémisphérique située sur un plateau en regard d'un autre plateau parallèle. Lorsque le rayon de l'aspérité est très petit devant l'écartement des électrodes, les charges induites sur l'autre plateau du fait de la présence de l'hémisphère sont négligeables et un calcul classique montre que la composante radiale du champ au voisinage de l'aspérité est (fig. 9) :

$$E_r = E \cos \alpha + \frac{2ER^3 \cos \alpha}{r^3}$$

E étant le champ uniforme en l'absence de l'aspérité et R le rayon de celle-ci. Au sommet de l'aspérité, le champ est le triple de E et sa différence avec E décroît comme le cube de $1/r$ dès qu'on s'éloigne de la surface. Un empilage de n hémisphères dont les rayons vont en décroissant suivant une progression géométrique de raison k constitue un relief de hauteur totale $h = \sum_0^n Rk^n$, le champ E_S à son sommet est $3^n E$. Pour n infini, $h = \frac{R}{1-k}$ et E_S est lui-même infini. En fait n est limité par la double nécessité de conserver au plus petit hémisphère un rayon supérieur aux distances interioniques du métal et à h une valeur compatible avec le poli de la surface. On en déduit pratiquement que β ne peut dépasser une valeur de l'ordre de 10 à 30 au maximum.

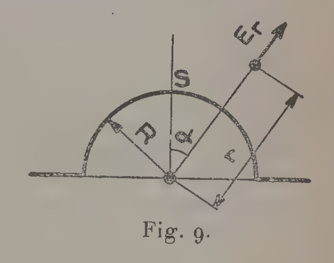


Fig. 9.

La portée de ce raisonnement fondé sur une aspérité de forme compliquée et arbitraire peut paraître limitée. Les traités de champ électrique offrent maints exemples de surfaces présentant des arêtes vives telles que le champ sur l'arête soit infini. Si un champ infini est physiquement dépourvu de sens, il est par contre possible de concevoir la matérialisation d'une surface équipotentielle assez voisine de la surface idéale pour que le champ y atteigne localement une valeur aussi élevée qu'on le désire. La seule restriction est, comme dans le raisonnement de Schottky, de ne faire intervenir que des dimensions linéaires, notamment pour les rayons de courbure, supérieures aux mailles des cristaux métalliques, afin de permettre à la fois l'existence matérielle de la surface et la conservation d'une signification physique au champ sur celle-ci.

Nous avons jugé utile, pour fixer les idées, d'étudier un cas

concret se prêtant à une détermination rigoureuse de la répartition du potentiel au voisinage d'une arête. Le choix d'une arête de préférence à une aspérité de révolution, d'ailleurs adopté dans le raisonnement original de Schottky, se justifie, en outre, en ce qui nous concerne, par la possibilité de mener à bien le calcul exact, par son intérêt pratique, puisque le microrelief subsistant après polissage mécanique consiste surtout en de longues rayures.

Fig. 10.

Etude du champ au voisinage d'une arête. — Soient deux plateaux parallèles dont l'un porte une arête constituée par une bande plane infiniment mince normale à son plan et de hauteur constante h.

Il est possible par une transformation de Schwartz d'appliquer la figure ainsi formée dans un plan de section perpendiculaire à la fois aux plateaux et à l'arête, soit le plan des z, sur un demi-plan complexe situé au-dessus de l'axe réel, soit le demi-plan des t. Avec les notations de la figure 10 et en adoptant le tableau de correspondance suivant :

Points	z	t
I	$-\infty$	$\pm\infty$
II	$+\infty$	0
III	0	$0 < a < 1$
IV	$-ih$	1
V	0	$1 < b$

il vient :

$$b = 1/a$$

et la fonction de transformation est :

$$z = -\frac{H}{\pi} . \operatorname{Log}\left[at\left(\frac{\sqrt{t-a}+\sqrt{t-1/a}}{\sqrt{t-a}+a\sqrt{t-1/a}}\right)^2\right]$$

le paramètre a est déterminé par le rapport h/H et vaut :

$$a = \frac{1 - \sin \frac{\pi h}{2\mathrm{H}}}{1 + \sin \frac{\pi h}{2\mathrm{H}}}.$$

Les équipotentielles et les lignes de force dans le plan des z sont respectivement les transformées des demi-droites issues de l'origine et des demi-cercles centrés sur l'origine dans le demi-plan des t. L'axe imaginaire du plan des z est une ligne de force particulière transformée du demi-cercle de rayon unité.

On remarque que la figure dans le plan des z se déduit de ce qu'elle serait en l'absence d'aspérité par un déplacement :

$$\Delta z = - \frac{\mathrm{H}}{\pi} \left[\mathrm{Log}\, a + 2\, \mathrm{Log} \frac{\sqrt{t - a} + \sqrt{t - 1/a}}{\sqrt{t - a} + a\sqrt{t - 1/a}} \right]$$

Nous avons effectué le calcul numérique de ce déplacement pour les points situés le long de l'axe imaginaire dans le plan des z dans le cas où $h/\mathrm{H} = 0{,}01$ ($a = 0.96907$).

Soient V_0 et V_1 le potentiel des plateaux et V celui du point Z considéré sur l'axe imaginaire. Z est le transformé de T défini par $t = \mathrm{e}^{i\alpha}$ avec :

$$\alpha = \pi \frac{\mathrm{V} - \mathrm{V}_0}{\mathrm{V}_1 - \mathrm{V}_0}.$$

Soit alors θ défini par :

$$\mathrm{tg}\, \theta = \frac{1 - a}{1 + a} \mathrm{cotg} \frac{\alpha}{2}$$

Δz peut encore s'écrire :

$$\Delta z = - 2 \frac{\mathrm{H}}{\pi} \mathrm{Arc\,tg} \frac{\frac{1 - a}{\sqrt{a}} \sin \theta}{2 + \frac{1 + a}{\sqrt{a}} \cos \theta}$$

expression qui facilite le calcul numérique.

Les valeurs obtenues ont été portées dans la table IV.

Lorsque a est suffisamment voisin de 1 et que α est assez petit devant $1 - a$ pour qu'on puisse considérer $1 - a$ et $\alpha/(1 - a)$ comme des infiniment petits du premier ordre, on obtient pour la distance d du point considéré à l'arête et pour le champ électrique E les expressions équivalentes :

$$\mathrm{d} = \frac{\alpha^2 \mathrm{H}^2}{2\pi^2 h} \qquad \mathrm{E} = \frac{\pi}{\mathrm{H}} \cdot \sqrt{\frac{h}{2\mathrm{d}}}$$

dans le cas où $\mathrm{V}_1 - \mathrm{V}_0 = \pi.$

Table IV

Répartition du potentiel au voisinage d'une arête.

d : distance du point considéré à l'arête.

$\frac{\alpha}{\pi} = \frac{V}{V_1 - V_0}$	d/h	β	$e^{\int_0^d \alpha dx}$ (ordre de grandeur)
0,05	4,10	1,02	2,5
0,015	0,803	1,20	
0,010	0,414	1,41	
0,005	0,118	2,23	
0,003	0,0440	3,45	9
0,001	0,00499	10	60
0,0005	0,00125	20	100
0,0004	0,00080	25	
0,0003	0,00045	33	
0,0002	0,00020	50	
0,0001	0,00005	100	

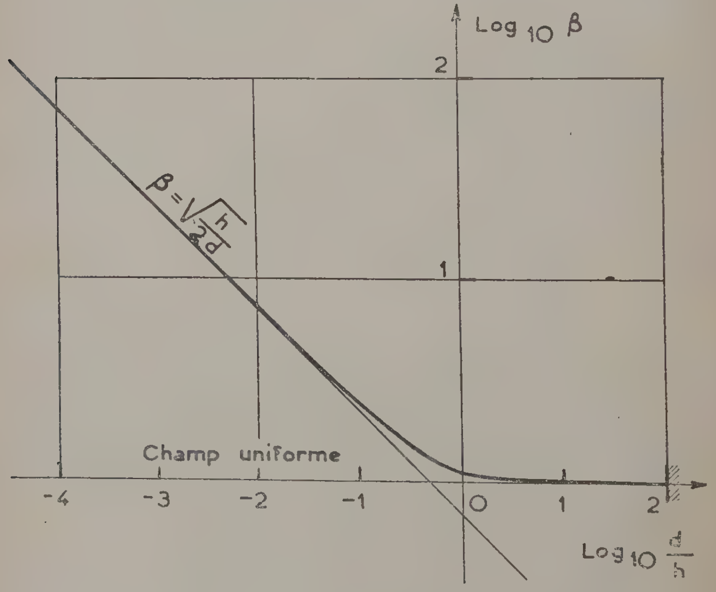


Fig. 11. — Champ électrique entre plateaux parallèles dont l'un porte une arête.

Au voisinage immédiat de l'arête, le champ est donc inversement proportionnel à la racine carrée de la distance à l'arête du point considéré. La figure 11 sur laquelle on a porté en représentation logarithmique les données de la table IV donne une idée du domaine de validité de cette loi approchée.

Le rayon de courbure d'une équipotentielle très voisine de l'arête théorique a au sommet une valeur de l'ordre de d_0 correspondant à cette équipotentielle. Si on adopte comme profil de l'électrode réelle cette équipotentielle, les restrictions signalées précédemment nous imposent que d_0 soit supérieur aux mailles des cristaux métalliques, c'est-à-dire à une longueur de l'ordre de 2 à 4 Å (1 Å $= 10^{-8}$ cm.). Prenant pour distance des électrodes $H = 1$ mm. et pour hauteur de l'aspérité $h = 0{,}01$ mm., il vient par exemple $d_0 = 5$ Å si on veut que le champ au sommet de l'arête soit égal à 100 fois le champ uniforme entre plateaux parfaits. Par suite, le coefficient d'amplification du champ β ne peut être qu'inférieur à 100. D'autre part, la formule approchée $\beta = \sqrt{\frac{h}{2d}}$ montre que pour une arête de hauteur plus petite, les valeurs admissibles de β seront encore plus faibles. Or $h = 0{,}01$ mm. correspond sans doute à la précision de l'usinage au tour, mais paraît excessif après polissage soigné. Nos observations au microscope métallographique avec un grossissement de 900 nous ont prouvé, par le réglage de la mise au point, que des reliefs aigus dépassant 5 microns ne se rencontraient que dans le cas d'électrodes déjà fortement altérées par amorçages répétés. Pratiquement, notre calcul aboutit à la conclusion que β ne saurait dépasser une valeur de 10 à 30, ce qui est précisément le résultat déjà déduit du raisonnement de Schottky. Une autre objection soulevée par un β trop grand résulterait avec les surfaces particulières considérées de l'extrême minceur du profil de l'arête par rapport à sa hauteur. L'existence matérielle d'une telle surface apparaît improbable, sauf rayure accidentelle, car l'aspérité, en raison de sa fragilité, serait fatalement détruite au polissage.

Si on adopte $\beta = 30$ pour corriger le potentiel d'extraction φ déduit de la tangente aux courbes de la figure 8, la valeur obtenue passe de 0,12 volt à un peu plus de 1 volt. Un tel résultat est incompatible avec l'émission d'un métal propre, mais paraît acceptable pour des impuretés superficielles. D'ailleurs, même dans le vide, la valeur de φ correspondant au métal ne peut être obtenue à partir des données expérimentales qu'avec un β anormalement élevé (60). Ce n'est que dans le cas d'une pointe très aiguë qu'on peut répondre de la propreté de la cathode et vérifier numériquement la loi théorique d'émission froide (59). On est ainsi conduit, dès que la superficie de la cathode est appréciable à admettre que les centres émetteurs d'émis-

sion froide sont localisés en des points où le potentiel d'extraction de la surface est abaissé.

En ce qui concerne l'influence des aspérités sur la valeur de $e^{\int_0^d \alpha dx}$, il convient de ne pas perdre de vue que la longueur essentielle est le libre parcours moyen des électrons. Deux configurations d'électrodes géométriquement semblables, de rapport de similitude k et telles que le champ en des points homologues soit égal donneront à la même pression des valeurs de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ se déduisant l'une de l'autre par élévation à la puissance k. Or, compte tenu du fait que l'ionisation par chocs est surtout localisée au voisinage des aspérités, on peut dans le cas de notre calcul considérer au point de vue de l'ionisation comme à peu près semblables les figures formées par deux plateaux d'écartement constant H dont l'un porte une arête de hauteur variable $h \ll H$. En effet, outre que la similitude est rigoureuse dans le domaine où les formules d'approximation sont valables c'est-à-dire au voisinage immédiat de l'arête, les surfaces équipotentielles deviennent pratiquement des plans dès qu'on s'éloigne nettement de celle-ci et d'autre part la contribution à $e^{\int_0^d \alpha dx}$ d'un parcours même assez long dans la région à champ quasi uniforme reste faible devant celle de la région située juste devant l'arête. Pour fixer les idées, nous avons porté dans la table IV l'ordre de grandeur des valeurs de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ correspondant dans l'air au trajet entre l'électrode plane et diverses surfaces équipotentielles voisines de l'arête lorsque $H = 1$ mm., $h = 0{,}01$ mm., $p = 50$ atmosphères et que le champ uniforme est de 100 kV/mm. Pour une arête de 5 microns de hauteur, l'augmentation de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ ne serait plus que la racine carrée de ses valeurs dans le cas précédent. L'effet des aspérités sur l'ionisation dans le gaz décroît donc très vite avec leur hauteur. Les reliefs « submicroscopiques » très aigus peuvent relever notablement le champ en des points privilégiés de la surface des électrodes et influer ainsi sur l'émission froide, leur action sur $e^{\int_0^d \alpha dx}$ sera nulle. Par contre, les décharges couronne invoquées par Howell ne pourront se produire que sur des rugosités importantes, incompatibles avec un polissage soigné, et telles seulement qu'on peut les créer artificiellement par traitement avec un abrasif grossier.

Les courbes de la figure 12 montrent les courants prédisruptifs obtenus successivement dans l'air comprimé :

1) lorsque les électrodes ont été soigneusement polies ;

2) après avoir frotté une des électrodes avec une toile émeri ;

3) après glaçage de l'électrode rayée à l'aide d'un disque de feutre imbibé d'une suspension fine d'alumine.

L'observation au microscope métallographique révèle dans le cas n° 2 une surface très accidentée présentant des rayures profondes alors que dans le cas n° 3, si les rayures subsistent en bonne partie, elles sont du moins beaucoup moins marquées.

On constate que conformément aux conclusions de l'étude précédente, seules les rayures grossières exercent un effet notable sur le courant prédisruptif, que même dans ce cas le facteur de multiplication du courant ne dépasse guère 100, enfin que l'effet se manifeste pour les deux polarités.

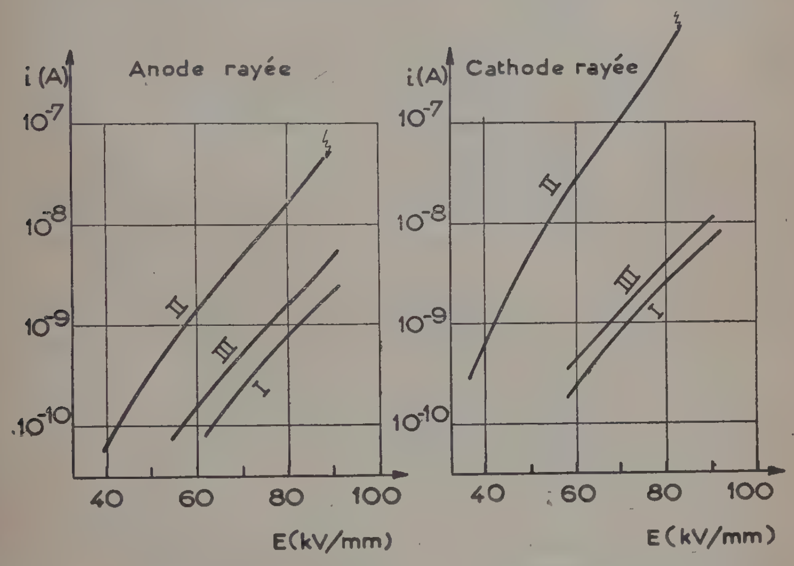


Fig. 12. — Courants prédisruptifs entre électrodes d'acier inoxydable dans l'air. $P = 53$ kg./cm², $d = 0{,}45$ mm.

I. — Plans bien polis.
II. — Une électrode rayée.
III. — L'électrode rayée a été glacée au feutre imprégné d'alumine.

Rôle des charges d'espace dans le gaz. — Nous avons déjà signalé le rôle des charges d'espace à propos de l'étude de l'ionisation par chocs dans le gaz. Or on doit s'attendre à ce qu'elles influent également sur l'émission froide en raison de la rapide variation de celle-ci avec le champ. Dans le vide cet effet est inconnu. Sitôt extraits, les électrons sont en effet accélérés par le champ énorme qui règne à la surface de la cathode. Comme ils ne rencontrent aucun obstacle dans leur progression vers l'anode, leur densité spatiale reste partout très petite, en dépit de la concentration du courant en pinceaux très déliés et de la présence avec les configurations d'électrodes généralement

employées de vastes régions à champ faible. La théorie et l'expérience s'accordent alors pour montrer que l'influence des charges d'espace est négligeable (57).

Nous allons d'abord démontrer qu'il en est de même pour les courants les plus faibles que nous ayons mesurés. Ceux-ci sont compris entre 10^{-10} et 10^{-11} A. Or un courant de $1,6.10^{-10}$ A représente le transport de 10^9 charges élémentaires par seconde. Un tel courant est généralement observé pour des champs de l'ordre de 4.10^5 volt/cm. Si on suppose qu'il est entièrement transporté par des ions négatifs dont la mobilité à 50 atmosphères peut être prise égale à 2,1/50 cm²/sec.volt, leur vitesse sera $1,67.10^4$ cm./sec. et ils parcourront la distance séparant deux plateaux écartés de 0,04 cm. en $2,4\ 10^{-6}$ sec. Il y aura donc en permanence entre les plateaux $2,4.10^3$ porteurs de charge émis par hypothèse par un nombre restreint de centres d'aire très petite. Admettons qu'ils proviennent d'une source ponctuelle unique. Les ions formeront alors en première approximation une chaîne le long de laquelle ils seront écartés en moyenne de $1,67.10^{-5}$ cm. Pour évaluer le champ auxiliaire ΔE produit à leur source par ces ions, on est conduit à additionner le champ produit par chacun d'eux et ses images électriques successives à travers les deux plateaux. En fait, le champ produit par un ion à la distance nr de la source est e/n^2r^2, e étant la charge de l'électron et on sera amené à calculer la somme de l'expression $\pm 1/n^2$ pour tous les ions et leurs images. Or le reste de la série $\sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2$ est voisin de $1/n$. Dès que n est assez grand, on ne commet pas d'erreur appréciable en négligeant les termes ultérieurs. Comme il y a plus de 10^3 ions entre les plateaux, on peut donc négliger les images électriques autres que celles du premier ordre données par la cathode et écrire :

$$\Delta E = (2e/r^2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \pi^2 \cdot \frac{e}{3r^2} .$$

Avec $r = 1,67.10^{-5}$ cm. :

$$\Delta E = 570 \text{ volt./cm. alors que } E = 4.10^5 \text{ volt./cm.}$$

L'influence des charges d'espace apparaît comme tout à fait négligeable, d'autant plus que le calcul ci-dessus ne nous donne qu'une limite supérieure de ΔE. On a en effet supposé d'une part que toutes les charges provenaient d'une source ponctuelle unique alors que vraisemblablement il y en a plusieurs, d'autre part que tous les électrons se fixaient sur les molécules du gaz dès leur sortie de la cathode, alors que nous savons qu'après un dixième de millimètre de parcours, il subsiste une fraction appréciable d'électrons libres. L'hypothèse d'une répartition uniforme des ions entre les plateaux

reposait sur le postulat d'une perturbation faible du champ, ce que le calcul prouve *a posteriori* et sur une émission uniforme dans le temps de la source, alors que celle-ci présente certainement des fluctuations. Le rôle négligeable des charges d'espace n'en est pas moins établi en raison même de la faiblesse de ΔE avec les suppositions faites.

Aux champs plus élevés, les courants mesurés augmentant plus vite que la tension appliquée, on doit s'attendre à ce que les charges d'espace négatives s'accroissent. Or l'effet est en partie compensé par la réduction de la probabilité de fixation des électrons sur les molécules du gaz puis par la formation d'ions positifs localisée d'abord à proximité des aspérités les plus importantes des électrodes. Dans les conditions disruptives, et en raison de la grande différence de mobilité entre les ions et les électrons, le rôle des charges d'espace négatives, même dans le cas de courants dépassant 10^{-7} A, est négligeable si on admet qu'alors la formation d'ions négatifs est pratiquement nulle. Il n'en est pas de même pour la charge d'espace positive puisque, si petit que soit $e^{\int_0^d \alpha dx}$, au moins le tiers du courant, d'après nos calculs, est alors transporté par des ions positifs au voisinage de la cathode. Il en résultera une augmentation du champ sur celle-ci et par suite un accroissement du courant d'émission froide.

Les courbes de la figure 8, qui tournent constamment leur concavité vers le haut et présentent une courbure d'autant plus marquée que le champ est plus grand, montrent que l'on ne constate pas expérimentalement de réduction du courant par rapport à la loi d'émission froide. Celle-ci est représentée par la droite avec laquelle les courbes viennent se confondre aux champs faibles. Par contre aux champs élevés l'influence des charges d'espace sur l'émission de la cathode facilite l'explication de l'augmentation du courant dont l'ionisation par chocs dans le gaz ne rendait qu'imparfaitement compte.

Impuretés à la surface des électrodes. — Le calcul fait au paragraphe précédent légitime l'utilisation de l'asymptote rectiligne des courbes (C) en vue de la comparaison de nos résultats expérimentaux avec la loi théorique d'émission froide.

Le calcul de φ à partir de la pente de cette droite conduit, nous l'avons vu, à des valeurs de l'ordre de 0,1 volt si on ne tient pas compte des aspérités à la surface de la cathode et de 1 volt avec un β voisin de 30. L'obtention de la valeur correcte pour le métal, c'est-à-dire φ voisin de 4,5 volts pour la plupart des métaux usuels, impliquerait pour β une valeur voisine de 100, ce qui est difficilement admissible.

La difficulté ainsi soulevée n'est pas propre à nos mesures,

puisque les résultats de Young dans CO_2 comprimé (12) conduisent à des valeurs similaires et même un peu plus faibles de φ. Il en est de même des recherches dans d'autres domaines où l'influence de l'émission froide sur la décharge dans les gaz est manifeste, tels que l'amorçage à l'air libre des étincelles survoltées (65) ou des décharges entre contacts électriques très rapprochés (66). Enfin nous avons déjà eu l'occasion de mentionner que le problème se posait même dans le vide (60).

D'autre part, on peut, en comparant les courants mesurés avec la formule théorique qui donne la densité de courant d'émission froide pour une surface plane illimitée, tenter d'évaluer l'aire des centres émetteurs. Une fois la pente de la droite d'émission froide déterminée expérimentalement, le choix des valeurs respectives de φ et de β, s'il affecte la valeur exacte de la superficie obtenue, ne modifie pas son ordre de grandeur. Or les courbes (C) conduisent pour cette aire à une valeur de l'ordre de 10^{-15} cm^2, autrement dit à un centre dont les dimensions soient voisines de la maille des cristaux métalliques. C'est à la même conclusion, pour surprenante qu'elle soit, qu'on aboutit en répétant le calcul pour les résultats des divers travaux déjà cités à propos de φ.

La comparaison des courants prédisruptifs avec la loi théorique d'émission froide conduit donc à assigner comme origine à celle-ci une anomalie de la surface des électrodes et plus précisément, un point où le potentiel d'extraction est sensiblement réduit. L'échelle des dimensions obtenues pour cette singularité rend difficile le partage entre les diverses hypothèses plausibles. On peut aussi bien invoquer le dépôt d'un corps étranger au cours des manipulations subies par les électrodes que l'affleurement local d'une impureté disséminée dans le métal ou simplement la couche superficielle d'oxyde qui recouvre inévitablement une surface métallique dans l'air. Les modifications du potentiel d'extraction par la couche de gaz adsorbée sont encore mal connues. Il semble que l'oxygène ait pour effet de le relever, l'hydrogène et l'azote de l'abaisser (67). D'autre part, pour décevante que soit en raison des irrégularités provenant des variations de β la comparaison de la pente des courbes (C) qui n'est d'ailleurs qu'à peu près reproductible pour un même métal, le fait qu'on trouve pour des métaux ayant un potentiel d'extraction aussi différent que l'aluminium et le fer par exemple des pentes voisines permet de penser que la source des électrons émis peut être la même quel que soit le métal. Ceci n'avance guère, car les impuretés à faible potentiel d'extraction communes, en quantité infinitésimale, aux métaux usuels et à leur surface sont nombreuses.

Il ressort toutefois de cette étude que si l'hypothèse de l'émission froide soulève encore des difficultés quant à sa confrontation avec la

formule théorique de Fowler et Nordheim, celles-ci ne sont cependant pas propres aux courants prédisruptifs dans les gaz comprimés. Au contraire, la considération successive du rôle joué par l'ionisation par chocs, par les aspérités à la surface des électrodes et par les charges d'espace permet d'expliquer les divergences observées entre les courants prédisruptifs et les propriétés de l'émission froide dans le vide. Le succès de cette étude peut être considéré comme une preuve de la validité de l'hypothèse de l'émission froide, d'abord suggérée par la valeur élevée des champs électriques qu'on peut atteindre dans les gaz comprimés, puis par la découverte de l'influence de la cathode sur le potentiel disruptif.

CHAPITRE VI

PHÉNOMÈNES COMPLÉMENTAIRES

L'émission froide, si elle constitue le mécanisme fondamental assurant le passage du courant prédisruptif, ne suffit cependant pas à elle seule pour rendre compte de tous les faits expérimentaux. Connaissant d'ailleurs la complexité des phénomènes intervenant dans les décharges dans les gaz, il serait puéril de vouloir tout ramener à un mécanisme unique.

Les propriétés électriques des gaz comprimés ont été longuement étudiées dans la première partie. Il reste maintenant à envisager les phénomènes annexes ayant leur siège sur les électrodes.

Augmentation de γ. — Il est tout d'abord naturel de songer que, en raison de la réduction de la barrière de potentiel à la surface de la cathode par le champ appliqué, tous les mécanismes d'émission secondaire groupés sous le coefficient γ de Townsend se trouveront facilités. Pour un champ de 10^6 volt/cm., le potentiel d'extraction est réduit de 0,38 volt, valeur d'ailleurs multipliée sur les aspérités par $\sqrt{\beta}$. Ainsi l'émission photoélectrique de la cathode, la libération d'électrons par impact d'ions positifs ou d'atomes métastables se trouveront accrues. Il convient de remarquer cependant que par suite de la faiblesse de $e^{\int_0^d \alpha dx}$ d'une part et des valeurs infimes de γ à la pression atmosphérique d'autre part, il est illusoire d'attendre de ces phénomènes une contribution importante au passage du courant prédisruptif.

Le calcul de Newton (68) tendant à démontrer la possibilité d'une augmentation de γ par accroissement local et fugitif de l'émission

froide sous l'effet du champ produit par un ion isolé arrivant à proximité de la cathode ne doit pas faire oublier le phénomène prépondérant de l'augmentation permanente de l'émission froide à l'approche des conditions disruptives due à la charge d'espace positive dans le gaz.

Impuretés sur la surface des électrodes. — Beaucoup plus important est le rôle joué par les impuretés à la surface des électrodes. Celles-ci peuvent résulter soit d'un apport accidentel, soit de l'oxydation et de l'altération des surfaces sous l'effet des décharges elles-mêmes.

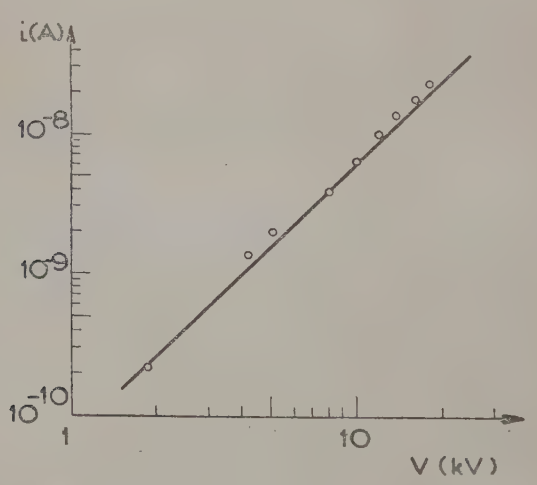


Fig. 13. — Courant prédisruptif dans l'air entre plateaux d'acier inoxydable en présence d'un filament. P = 47 kg/cm².

Poussières. — Lorsque, en dépit des précautions de dépoussiérage, un filament vient se loger entre les électrodes, on constate, outre une augmentation de l'ordre de grandeur du courant, l'apparition, surtout aux champs élevés, de violentes impulsions et un abaissement du potentiel disruptif. Dans certains cas, il nous a été possible de mettre en évidence une croissance du courant à peu près proportionnelle au carré de la tension appliquée, comme le montre la représentation logarithmique de la figure 13. Cet effet est remarquable, car si on se reporte à la loi d'émission froide, il correspond à un potentiel d'extraction pratiquement nul.

Oxydation. — La cause la plus commune d'altération des surfaces reste le passage répété des décharges. Pour l'acier inoxydable,

l'observation au microscope métallographique révèle que l'oxydation consiste généralement en un film mince violemment teinté en bleu ou en bistre et épousant fidèlement le relief du métal sous-jacent (rayures résiduelles du polissage). C'est également un film teinté cette fois suivant les régions en rouge sombre, en bleu ou en jaune paille qu'on observe avec le cuivre. Par contre, si l'acier doux montre des auréoles présentant les colorations des lames minces lorsque l'oxydation est faible, il apparaît lorsque l'attaque est plus importante de larges plaques brunes au relief tourmenté et généralement si accusé que la mise au point est impossible sur tout le champ du microscope aux forts grossissements. Enfin pour l'aluminium, hormis quelques taches noires disséminées sur la surface et que l'on ne parvient pas à résoudre, on n'observe ni relief ni coloration sauf parfois les teintes délavées des lames minces laissant présumer l'existence d'un film régulier et translucide. Pour tous les métaux, les « cratères » ont l'aspect du métal nu et ne montrent d'oxydation sur leur surface que dans le cas du passage d'étincelles en des points rapprochés. Leur relief, qui ne dépassait guère 5 microns avec la résistance de protection employée, a une allure variant beaucoup avec la nature du métal. Ainsi, l'acier inoxydable donne des vasques concentriques sans bords vifs, le cuivre des arêtes aiguës et serrées. Enfin, avec tous les métaux, le passage d'un nombre élevé d'étincelles s'accompagne d'un dépôt pulvérulent extrêmement ténu. A l'œil nu, la surface paraît ternie. Avec un fort grossissement, elle semble saupoudrée de grains à peu près sphériques, brillants sur l'acier inoxydable, bruns sur l'acier doux, dont la taille est de l'ordre du micron et dont la densité varie beaucoup d'une région à l'autre. Souvent ils s'accumulent soit en auréoles autour des cratères, soit au contraire en de vastes plages loin de tout cratère. Le dépôt ainsi constitué est assez adhérent. Il ne part que par essuyage de l'électrode, et souvent incomplètement, notamment dans le cas du cuivre.

L'effet de ces altérations sur le courant prédisruptif se borne dans le cas du cuivre et de l'acier inoxydable à une augmentation de son ordre de grandeur sans effet marqué sur la tension d'amorçage.

Avec l'acier doux et l'aluminium, les phénomènes sont par contre fortement modifiés.

Dans le cas de l'acier doux, on constate, outre une augmentation du courant, l'apparition d'un hystérésis. L'arc de courbe obtenu quand on opère en tension croissante se situe au-dessus de celui en tension décroissante, les deux arcs étant d'ailleurs à peu près reproductibles (fig. 14). A tension constante, le courant croît avec le temps lorsqu'on décrit l'arc décroissant de la caractéristique sauf pour les champs les plus élevés. Il décroît lorsqu'on décrit l'arc croissant sauf pour les champs les plus faibles. Ces phénomènes ne se produisent pas avec des électrodes n'ayant subi qu'un nombre restreint d'étincelles

Avec l'aluminium, outre l'aspect laiteux présenté par la surface à l'œil nu après essuyage du dépôt pulvérulent, on observe pour le courant prédisruptif que l'asymptote linéaire de la courbe :

$$\log (i/E^2) = f(1/E)$$

qui avait une position normale tant que l'altération de la surface était négligeable, tend à devenir horizontale, ce qui, dans l'hypo-

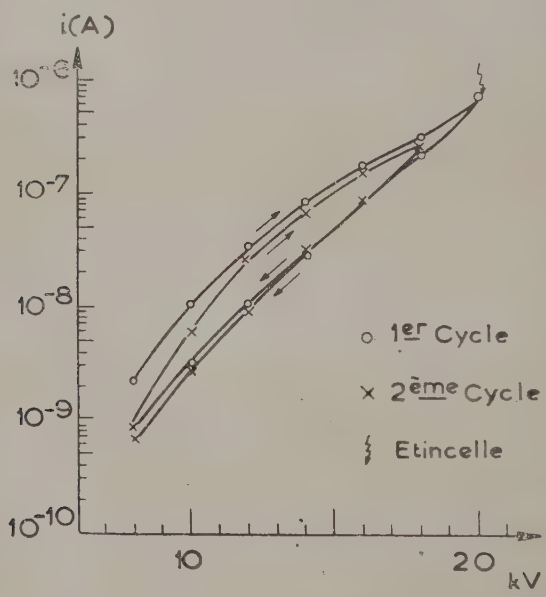


Fig. 14. — Courants prédisruptifs entre électrodes d'acier doux fortement altérées. Air. P = 49,75 kg./cm²; $d = 0,27$ mm.

thèse de l'émission froide, correspond à un potentiel d'extraction évanescent (fig. 15).

On trouve dans la littérature un nombre considérable d'exposés à propos de l'émission à la température ordinaire des surfaces recouvertes de pellicules ou de particules semi-conductrices ou isolantes (69, 70, 71, 72). Le mécanisme le plus généralement proposé consiste en l'accumulation sur l'isolant ou l'apport continu sur le semi-conducteur d'ions positifs qui ont pour effet de créer un champ énorme à travers celui-ci, provoquant ainsi l'émission froide du métal sous-jacent. Le problème de la sortie des électrons est le plus souvent résolu en admettant des discontinuités ou une porosité du dépôt. D'autre part Pauthenier et ses collaborateurs (73, 74) ont pu

mettre en évidence à la pression atmosphérique la rupture diélectrique de l'air contenu dans les cavités d'un dépôt poreux soumis à un champ électrique intense par les charges accumulées à sa surface.

Ces phénomènes sont à rapprocher de nos observations de courants prédisruptifs énormes, dépassant aisément 50 microampères, entre plateaux massifs de brauthite (matière plastique semi-conductrice de résistivité 10^{10} Ω.cm. environ) dont nous ne disposions que d'échantillons poreux. Pour des champs électriques de 10 kV/mm. si on

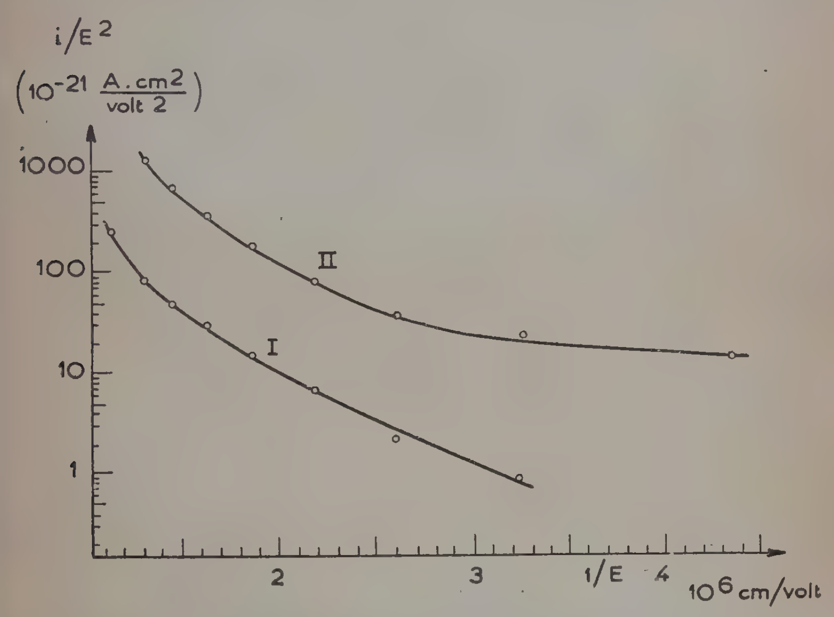


Fig. 15. — Courants prédisruptifs entre électrodes d'aluminium faiblement (I) et fortement (II) altérées. Air. P = 50 kg./cm²; $d = 0,26$ mm.

suppose la totalité de la d. de p. appliquée à l'air, nous avons obtenu des courants de l'ordre de 10^{-9} A alors qu'entre plateaux métalliques on trouve généralement 10^{-10} A pour 40 kV/mm. La caractéristique apparaît indépendante de la pression entre 10 et 50 atmosphères pour les courants inférieurs à un microampère environ. Pour des intensités supérieures, le courant croît à peu près comme le carré de la tension et l'obtention d'un même courant demande une tension croissant lentement avec la pression.

Transport de matière entre les électrodes. — Le transport de matière entre les électrodes est fort probable lors des étincelles. Nous avons également pu le mettre en évidence dans quelques cas particuliers.

Si on saupoudre une des électrodes de grains d'alumine calcinée, ceux-ci sont animés dès l'application de la tension d'un mouvement actif de va-et-vient entre les électrodes, accompagné d'un courant qui peut facilement dépasser 10 microampères. Cependant ce mouvement se calme peu à peu, en même temps que le courant diminue et tend vers une caractéristique stable, tout en restant bien supérieur au courant prédisruptif entre plateaux métalliques nus. Au démontage, on trouve sur les deux électrodes un enduit ténu et adhérent, ne partant que par essuyage.

Il en est de même entre deux plateaux dont l'un est métallique et l'autre en graphite aggloméré par compression. La surface de l'électrode de graphite ainsi réalisée présente au microscope métallographique un relief assez accidenté. Même en l'absence d'étincelle, on observe un dépôt de graphite sur le plateau métallique. Là encore, il faut noter l'extrême division de ce dépôt, la taille des grains étant de l'ordre du micron. Les courants prédisruptifs avec le dispositif dissymétrique graphite-acier inoxydable ont un comportement identique à celui entre plateaux tous deux métalliques. Ils sont seulement d'un ordre de grandeur plus élevé, et un peu supérieurs lorsque le graphite est anode.

L'ensemble de ces phénomènes, dont le mécanisme est souvent encore mal connu, fait ressortir la complexité des causes de perturbation du courant prédisruptif et de la tension d'étincelle.

TROISIÈME PARTIE

AMORÇAGE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE

Il importe maintenant de voir comment les phénomènes rencontrés permettent d'expliquer l'amorçage aux fortes pressions.

Pressions de quelques atmosphères. — L'existence d'un courant prédisruptif indépendant de toute source d'ionisation artificielle (rayons ultraviolets ou γ) aura pour premier effet la suppression du retard statistique résultant de la nécessité de la création en un point favorable, c'est-à-dire au voisinage de la cathode, d'un électron germe. A la pression atmosphérique déjà, une émission éventuelle de la cathode sous l'effet du seul champ électrique a été depuis longtemps invoquée pour rendre compte de la création quasi instantanée de germes dans le cas où on applique brutalement de fortes

surtensions entre les électrodes (46, 65, 75). Le phénomène sera d'autant plus marqué que le champ disruptif sera plus grand, donc la pression plus élevée. En fait, divers travaux (9, 10, 12) ont établi qu'au-dessus de 6 atmosphères, dans les gaz usuels, l'emploi d'une source d'ionisation artificielle n'avait plus d'influence sensible sur les résultats expérimentaux.

Pour mettre en évidence dans ce domaine l'intervention de l'émission froide, nous avons tout d'abord dénombré pour une même différence de potentiel appliquée les étincelles passant en un temps donné entre plateaux parallèles de métaux différents suivant leur polarité dans un même gaz à la même pression (76). Les essais effectués dans l'air, l'azote, l'anhydride carbonique et l'hydrogène ont porté dans chaque cas sur plusieurs centaines d'étincelles, les connexions étant inversées périodiquement pour atténuer, lors de la comparaison des mesures, les erreurs provenant de la formation et de l'altération des électrodes. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des différences incontestables dont le sens était reproductible. Nous avons relevé par exemple :

— dans l'azote sous une pression de 8,25 kg./cm² entre plateaux d'acier inoxydable et d'aluminium :

Nombre d'étincelles en 15 minutes.

Al cathode	42	—	120	—	357	—
Acier inox. cathode . . .	—	5	—	3	—	44

— dans l'air entre plateaux de cuivre et d'aluminium :

A 6 kg./cm² :	Al cathode	274 étincelles en 10 minutes
	Cu cathode	5 » »
A 3 kg./cm² :	Al cathode	35 étincelles en 20 minutes
	Cu cathode	38 » »

A 3 kg./cm², les écarts sont ainsi inapparents.

D'une manière générale, si l'acier inoxydable et le cuivre conduisent à des différences peu marquées, les étincelles sont par contre beaucoup plus nombreuses avec les cathodes d'acier doux et d'aluminium. Bien entendu, l'altération de ces dernières consécutive à un nombre élevé d'amorçages se manifestait par une augmentation notable du nombre des étincelles et un abaissement du potentiel disruptif pouvant dépasser 1 o/o. On observait alors en outre le passage d'un courant permanent de plusieurs microampères accompagné de plages lumineuses sur la surface des électrodes.

Les différences, tout à fait analogues dans l'air et l'azote de pureté commerciale, étaient moins marquées dans CO_2 qui se comporte en

piège à électrons libres. Dans l'hydrogène enfin, tandis que les cathodes d'aluminium continuaient à donner davantage d'étincelles en raison de leur potentiel d'extraction plus faible, l'absence d'oxydation avait pour effet de rendre comparables les résultats obtenus avec l'acier doux à ceux pour l'acier inoxydable et le cuivre. Bien plus, nous avons observé avec une électrode d'acier doux fortement oxydée par séjour prolongé à l'air humide une diminution notable de la fréquence des étincelles au cours de l'essai et les cratères apparaissaient au microscope comme des îlots de métal nu au milieu de la nappe d'oxyde.

Au cours d'expériences plus récentes, il nous a été possible de

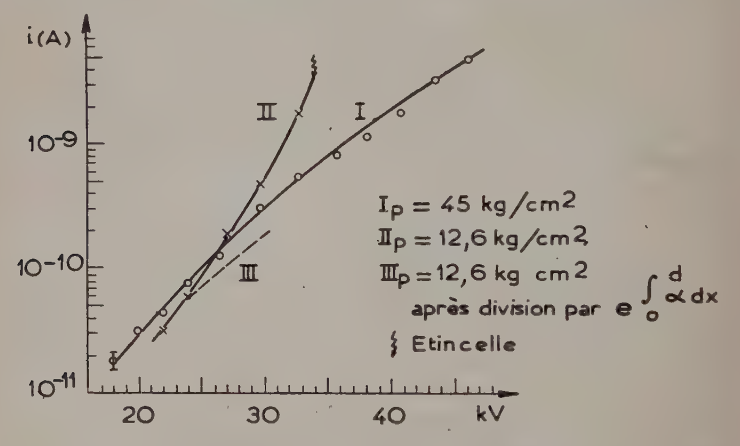


Fig. 16. — Courants prédisruptifs entre électrodes d'acier inoxydable dans l'air. $d = 1$ mm.

mesurer directement le courant d'émission froide. Alors qu'à la pression atmosphérique rien n'a été détecté, on a noté dans l'air dès une pression de 2,5 kg./cm² des courants de l'ordre de 10^{-10} A et de plus de 10^{-8} A à 8 kg./cm². Il convient de remarquer que si on divise ces valeurs par $e^{\alpha d}$, on retrouve à peu de chose près les points de la caractéristique relevée entre les mêmes électrodes au voisinage de 50 kg./cm².

Pressions de quelques dizaines d'atmosphères. — Quand la pression s'élève, les champs électriques que permet d'atteindre l'accroissement de rigidité du gaz produisent des courants prédisruptifs de plus en plus importants concentrés en pinceaux de section infime. Il en résultera tout naturellement des écarts croissants à la loi de Paschen. Au voisinage des conditions disruptives, la répercussion sur l'émis-

sion froide de la charge d'espace positive produite par l'ionisation dans le gaz entraîne à son tour une augmentation de la densité de courant, donc de l'ionisation et des charges d'espace et permet d'expliquer que le développement du phénomène prenne à un certain moment une allure cumulative, aboutissant ainsi à l'étincelle pour une tension appliquée inférieure à celle voulue par la loi de similitude. La figure 16 permet de se rendre compte de la croissance de plus en plus rapide du courant prédisruptif avant l'étincelle pour $P = 12{,}6$ kg./cm² dans l'air. Le mécanisme du stade initial de l'amorçage (54) semble alors rappeler la description classique de Townsend. Il en diffère essentiellement par le rôle qu'il attribue aux charges d'espace d'une part, par le remplacement des phénomènes compris habituellement dans le coefficient γ par l'interaction charge d'espace-émission froide d'autre part.

Fortes pressions. — Toutefois, ce mécanisme soulève à son tour de nouvelles difficultés quand on approche de la saturation apparente du potentiel disruptif avec la pression. Non seulement l'étincelle survient inopinément sans que la pente de la caractéristique se relève de façon sensible, mais encore les faibles différences de pente observées pour les divers métaux expérimentés ne laissent pas prévoir les variations notables du potentiel disruptif que l'on constate. En outre, il n'apparaît aucune relation évidente entre la tension d'amorçage et l'ordre de grandeur du courant prédisruptif au moment de l'étincelle. On est ainsi amené à faire appel aux effets de la pression électrostatique, que les auteurs semblent jusqu'ici avoir ignorée en ce qui concerne les gaz comprimés.

Cette pression, dirigée du métal vers le gaz, croît comme le carré du champ. Pour $E = 10^6$ volt/cm., elle est de 450 g./cm², valeur suffisante pour soulever une plaque d'acier de 58 cm. d'épaisseur. Au sommet des aspérités, que l'on attribue comme source à l'émission froide, elle sera de l'ordre de 4 kg./mm² avec $\beta = 30$. Sans doute est-on encore loin de la charge de rupture des métaux usuels à l'échelle macroscopique et *a fortiori* à l'échelle submicroscopique. On sait en effet que leur résistance augmente quand diminuent les dimensions de l'échantillon. Il ne faut cependant pas oublier que cette pression qui tend à l'arrachage des aspérités s'exerce sur une surface non homogène, dont la structure a été profondément altérée par les traitements mécaniques, notamment le polissage. Il est donc naturel de songer que, à l'approche des conditions disruptives, le champ électrique sera suffisant pour produire, sinon l'arrachage, du moins des déformations soudaines en des points déterminés de la surface accompagnées de variations sensibles de son émission. Une telle hypothèse n'est pas pure spéculation. Pour des champs macroscopiques supérieurs à 10^6 volt/cm., on rencontre couramment dans

l'étude des décharges entre contacts très rapprochés (66) et aussi dans les mesures d'émission froide dans le vide (77) un accroissement soudain et considérable du courant que l'on ne peut guère expliquer que par ce mécanisme.

Une telle hypothèse permet en tout cas de rendre compte de manière satisfaisante, aussi bien des tensions d'étincelle V_e extraordinairement faibles (égales souvent à la moitié de leur valeur après formation) que l'on rencontre avec des électrodes neuves, que des amorçages inopinés survenant parfois, la formation étant déjà acquise, à des tensions bien inférieures à la valeur moyenne de V_e. Il est évident en effet que les points les plus fragiles de la surface seront les premiers à être le siège d'un amorçage et qu'on n'est pas d'autre part à l'abri d'un phénomène local de fatigue. La saturation apparente du potentiel disruptif au-dessus de 50 atmosphères dans l'air et la dispersion des mesures s'accordent bien avec un phénomène aléatoire dépendant essentiellement du champ électrique et d'une façon seulement secondaire de l'ionisation par chocs dans le gaz. La formation correspondrait alors, après élimination des points les plus fragiles, à l'arrivée à un stade où la résistance locale de la surface n'est plus déterminée que par son état moyen résultant à la fois des propriétés mécaniques du métal, de ses oxydes superficiels éventuels, et des traitements subis. En particulier, le relèvement notable de V_e obtenu par Bright (14) avec des électrodes de duralumin grâce à l'oxydation anodique épaisse du métal est une confirmation de cette théorie.

Enfin le rôle de l'anode, resté mystérieux tant qu'on envisageait seulement l'émission froide de la cathode comme mécanisme essentiel de l'amorçage, semble pouvoir s'élucider. Une première explication consiste à faire intervenir avec Howell l'ionisation au voisinage de ses aspérités. Nous avons vu malheureusement que le phénomène ne jouait de rôle efficace entre plateaux parallèles que dans le cas de rugosités grossières incompatibles avec un bon poli de la surface. Or dans les expériences de Bright (14), entre cylindres concentriques, le champ atteint sur le cylindre intérieur quand celui-ci est anode approche, compte non tenu de β, $1{,}5.10^6$ volt/cm. Sans doute aucun effet de l'anode n'a-t-il été observé par Ahearn (77) dans le vide pour des champs similaires, mais il n'est pas inconcevable qu'un tel champ, encore amplifié localement, puisse être à l'origine d'une déformation susceptible de créer une ionisation non négligeable à son voisinage. Le phénomène se trouverait d'autant facilité, compte tenu de la croissance exponentielle de α/p avec X/p, que le champ disruptif macroscopique sur le cylindre intérieur anode est accru d'environ 30 o/o par rapport à sa valeur pour l'autre polarité et dépasse notablement celui atteint à la même pression entre plateaux parallèles.

La pression électrostatique permet de la sorte de rendre compte des principales propriétés révélées par les recherches sur le potentiel disruptif dans les gaz aux fortes pressions.

CONCLUSION

On marque ainsi une étape importante vers la solution du problème de l'amorçage de l'étincelle électrique dans les gaz comprimés et des écarts à la loi de Paschen.

En dépit des progrès réalisés au cours de ces dernières années, les seules données matérielles disponibles demeuraient principalement constituées par la simple mesure du potentiel disruptif dans des conditions variées. Sans doute bien des points restent-ils encore dans l'ombre. Faute de données expérimentales sérieuses, on reste réduit aux hypothèses quant aux propriétés électriques du gaz lui-même. Par contre, en menant à bien l'étude des courants prédisruptifs, il nous a été possible de donner une base sérieuse à l'hypothèse de l'émission froide, tout en précisant le rôle des facteurs fondamentaux, ionisation par chocs dans le gaz, microrelief des électrodes et charges d'espace. En même temps, nous avons recueilli un certain nombre d'observations sur les phénomènes annexes, en particulier l'influence des impuretés sur la surface des électrodes.

Enfin, à la lumière des résultats acquis, on peut aujourd'hui donner des premiers stades de l'amorçage un tableau à la fois plausible et en accord avec les données expérimentales.

(Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Grenoble).

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Paschen. — *Ann. der Phys. u. Chem.*, 1889, **37**, 69.
2. Ch. Guye et H. Guye. — *Comptes Rendus*, 1905, **140**, 1320.
3. Ch. Guye et J. J. Weigle. — *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1923, **5**, 18 et 85.
4. Cassuto et Occhialini. — *Nuovo Cimento*, 1907, **14**, 330.
5. F. Hayashi. — *Ann. der Phys.*, 1914, **45**, 431.
6. G. Hammerschaimb et P. Mercier. — *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1921, **3**, 356 et 488.
7. O. Zeier. — *Ann. der Phys.*, 1932, **14**, 415.
8. A. H. Howell. — *Electr. Engng.*, 1939, **58**, 193.
9. B. Gänger. — *Arch. Elektr.*, 1940, **34**, 633.
10. R. F. Goossens. — *Conf. Int. Gr. Rés. Elec.*, 1948, **2**, rapport n° 117.

11. N. J. Félici et Mlle Y. Marchal. — *Rev. Gén. Elec.*, 1948, **57**, 155.
12. D. R. Young. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 222.
13. J. G. Trump, R. W. Cloud, J. G. Mann et E. P. Hanson. — *Electr. Engng.*, 1950, **69**, 961.
14. W. Bright. — *Comptes Rendus*, 1951, **232**, 714.
15. Fruth. — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 109.
16. Broxon. — *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 542.
17. Compton, Wollan et Bennett. — *Rev. Sc. Instr.*, 1934, **5**, 415.
18. P. Kraus. — *Ann. der Phys.*, 1937, **29**, 449.
19. W. Mächler. — *Z. Phys.*, 1936, **104**, 1.
20. P. Langevin. — *Ann. Chim. Phys.*, 1903, **28**, 433.
21. A. J. Dempster. — *Phys. Rev.*, 1912, **34**, 53.
22. J. C. Mc Lennan et A. Keyes. — *Phil. Mag.*, 1915, **30**, 484.
23. M. Pauthenier et R. Challande. — *Comptes Rendus*, 1952, **235**, 28.
24. Bradbury et Nielsen. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 69.
25. L. B. Loeb. — *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*. Réimpression 1947. J. Wiley and Sons, New York, 182.
26. Bradbury. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 883.
27. L. B. Loeb. — *Fundamental Processes, loc. cit.*, 358.
28. F. H. Sanders. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 1020.
29. K. Masch. — *Arch. Elek.*, 1932, **26**, 589.
30. F. Llewellyn Jones et A. B. Parker. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **213** A, 185.
31. W. Holzer. — *Z. Phys.*, 1932, **77**, 676.
32. J. M. Meek. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 722.
33. P. Jolivet. — *Rev. Gén. Elec.*, 1949, **58**, 383.
34. N. J. Félici. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 43 S.
35. P. Langevin. — *Ann. Chim. Phys.*, 1903, **28**, 316.
36. Ch. Guye et J. J. Weigle. — *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1923, **5**, 90 et 197.
37. L. B. Loeb. — *Fundamental Processes, loc. cit.*, 389.
38. H. Weber. — *Electromagnetic Fields*, 1950, **1**, J. Wiley and Sons, New York, 216.
39. A. Boulloud. — *Comptes Rendus*, 1951, **233**, 932.
40. L. B. Loeb. — *Fundamental Processes, loc. cit.*, 426.
41. E. Flegler et H. Raether. — *Z. Phys.*, 1936, **103**, 315.
H. Raether. — *Ibid.*, 1938, **110**, 611 et 1939, **112**, 464.
42. C. Dechêne. — *J. Phys. Rad.*, 1936, **7**, 533.
43. Schneider. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1940, **30**, 129.
44. Po Lee et G. Weissler. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 569.
45. W. Hopwood. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62** B, 657.
46. M. S. Teszner. — *Bull. S. F. E.*, 1946, **6**, 61.
47. L. H. Fisher et B. Bederson. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 109.
48. L. B. Loeb — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 287.
49. L. B. Loeb. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60** B, 561.
50. W. Rogowski et A. Wallraff. — *Z. Phys.*, 1935, **97**, 758.
51. W. Rogowski et A. Wallraff. — *Z. Phys.*, 1936, **102**, 183.
52. H. Raether. — *Z. Phys.*, 1941, **117**, 536.
53. H. J. White. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 113.
54. A. Boulloud. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 953.
55. N. J. Félici. — *Rev. Gén. Elec.*, 1950, **59**, 479.

56. R. A. Millikan et C. F. Eyring. — *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 51.
57. T. E. Stern, B. S. Gossling et R. H. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **124 A**, 699.
58. F. R. Abbott et J. E. Henderson. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 113.
59. R. Haefer. — *Z. Phys.*, 1940, **116**, 604.
60. A. H. Ahearn. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 277.
61. R. A. Millikan et C. F. Eyring. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 900.
62. L. B. Loeb. — *Fundamental Processes, loc. cit.*, 343.
63. M. Steenbeck et A. v. Engel. — *Elektrische Gasentladungen*, 1932, **1**, Julius Springer, Berlin, 106.
64. Schottky. — *Z. Phys.*, 1923, **14**, 63.
65. F. Llewellyn Jones et E. T. de la Perrelle. — *Nature*, 1951, **168**, 160.
66. G. L. Pearson. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 471.
67. L. B. Loeb — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1952, **3**, 341.
68. R. R. Newton. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1122.
69. L. Malter. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 48.
70. J. Mühlenpfordt. — *Z. Phys.*, 1938, **108**, 698.
71. H. Paetow. — *Z. Phys.*, 1939, **111**, 770 et 1940, **117**, 399.
72. F. Llewellyn Jones et C. G. Morgan. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 970.
73. M. Pauthenier, L. Demon et E. Laurent. — *Comptes Rendus*, 1946, **222**, 1219 et 1339.
74. E. Laurent. — *Rev. Gén. Elec.*, 1948, **57**, 114.
75. J. W. Flowers. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 954.
76. A. Boulloud. — *Comptes Rendus*, 1950, **231**, 514 et 1951, **232**, 958.
77. A. H. Ahearn. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 238.

TABLE DES MATIÈRES
DU TOME 8

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2865. — 12-1953.

DATE DUE

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.